

PAT-NO: JP02002246175A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002246175 A

TITLE: METHOD AND DEVICE FOR FORMING ORGANIC MATERIAL  
THIN FILM, AND MANUFACTURING METHOD FOR ORGANIC  
ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

PUBN-DATE: August 30, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TAMURA, SHINICHIRO	N/A
ISHIBASHI, TADASHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SONY CORP	N/A

APPL-NO: JP2001039408

APPL-DATE: February 16, 2001

INT-CL (IPC): H05B033/10, C23C014/12 , C23C014/24 , H05B033/14 ,  
H05B033/22

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method and a device for forming an organic material thin film and a manufacturing method for an organic electroluminescent element for forming a proper thin film, in compliance with each material by using plural kinds of materials producing different phenomena by heating.

SOLUTION: For complying with the characteristics of an organic material, an opened opening part type vapor deposition boat 28, which is provided with an opening part 27 having an area equal to a material housing area or more and a

vapor evaporating angle of 90 degrees or more and used for a melting-type material evaporated after melting due to heat, an opening part restricted type vapor deposition boat 30, which is provided with an opening part 32 smaller than the material housing area and used for a sublimation type material sublimated directly by heating, are arranged in the same vacuum vapor deposition device. In compliance with characteristics of a vapor deposition material, either of the vapor deposition boat 28 or 30 is selected for film formation. In this way, the melting-type material can be efficiently formed into a film desirably, while a vapor deposition speed is controlled, and the sublimation-type material can be formed into a film desirably, while the sublimation amount and its speed are controlled. In this way, the organic EL element, having proper display quality can be manufactured, while reducing fluctuation in its film thickness.

COPYRIGHT: (C) 2002, JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-246175

(P2002-246175A)

(43)公開日 平成14年8月30日(2002.8.30)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	3 K 0 0 7
C 2 3 C 14/12		C 2 3 C 14/12	4 K 0 2 9
	14/24	14/24	C
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	A
33/22		33/22	D
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-39408(P2001-39408)

(22)出願日 平成13年2月16日(2001.2.16)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 田村 真一郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72)発明者 石橋 義

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74)代理人 100076059

弁理士 達坂 宏

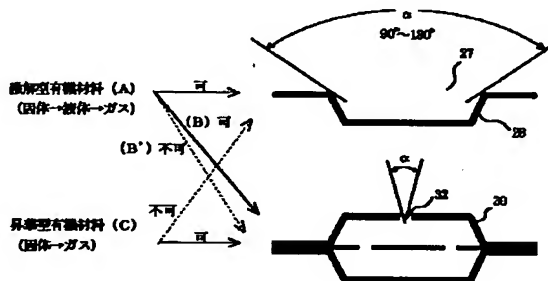
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機材料薄膜の形成方法及びその装置、並びに有機電界発光素子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 加熱によって生じる現象の異なる複数の材料を用い、材料ごとに良好な薄膜の形成ができる、有機材料薄膜の形成方法及びその装置、並びに有機電界発光素子の製造方法を提供すること。

【解決手段】 有機材料の性質に応じて、加熱による融解後に蒸発する融解型の材料には、開口部27が材料の収容面積と同じか又はそれ以上で、かつ蒸気の飛翔角度が90度以上となる開口部オープンタイプ蒸着ポート28、加熱により即蒸発する昇華型の材料には、開口部32が材料の収容面積よりも小さい開口部制限タイプの蒸着ポート30を同一の真空蒸着装置内に配置し、蒸着材料の性質に応じていずれかの蒸着ポートを選択して成膜する。これにより、融解型の材料は効率良く、しかも蒸着速度を制御して成膜でき、また、昇華型の材料は昇華量及びその速度を制御して、いずれも所望の成膜を行うことができ、この方法を適用して膜厚にばらつきが少なく、表示品位の優れた有機EL素子を製造することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 加熱による融解後に蒸発する第1の有機材料と、加熱により昇華する第2の有機材料との少なくとも一方を蒸着することによって、有機材料薄膜を形成する方法であって、

前記有機材料の収容面積と同じか又はそれ以上の大きさの第1の開口部を有し、かつこの開口部からの前記有機材料の蒸気の飛翔角度が90度以上をなす第1の容器と、

前記有機材料の収容面積よりも小さい第2の開口部を有する第2の容器とを、前記第1及び第2の有機材料に応じて選択する、有機材料薄膜の形成方法。

【請求項2】 前記第1及び第2の容器の少なくとも一方を抵抗加熱により加熱する、請求項1に記載した有機材料薄膜の形成方法。

【請求項3】 前記第1及び第2の容器をタンタル、モリブデン、タングステン、窒化ボロンのいずれかより選ばれた一種によって形成する、請求項2に記載した有機材料薄膜の形成方法。

【請求項4】 前記第1及び第2の容器の少なくとも一方を熱源又は加熱ビームにより加熱する、請求項1に記載した有機材料薄膜の形成方法。

【請求項5】 有機電界発光素子を構成する有機ホール輸送層、有機発光層及び有機電子輸送層の少なくとも1つを形成する、請求項1に記載した有機材料薄膜の形成方法。

【請求項6】 加熱による融解後に蒸発する第1の有機材料と、加熱により昇華する第2の有機材料との少なくとも一方を蒸着することによって、有機材料薄膜を形成する装置であって、

前記有機材料の収容面積と同じか又はそれ以上の大きさの第1の開口部を有し、かつこの開口部からの前記有機材料の蒸気の飛翔角度が90度以上をなす第1の容器と、

前記有機材料の収容面積よりも小さい第2の開口部を有する第2の容器とが、選択される、有機材料薄膜の形成装置。

【請求項7】 前記第1及び第2の容器の少なくとも一方が抵抗加熱により加熱される、請求項6に記載した有機材料薄膜の形成装置。

【請求項8】 前記第1及び第2の容器がタンタル、モリブデン、タングステン、窒化ボロンのいずれかより選ばれた一種によって形成されている、請求項7に記載した有機材料薄膜の形成装置。

【請求項9】 前記第1及び第2の容器の少なくとも一方が熱源又は加熱ビームにより加熱される、請求項6に記載した有機材料薄膜の形成装置。

【請求項10】 有機電界発光素子を構成する有機ホール輸送層、有機発光層及び有機電子輸送層の少なくとも1つを形成するのに用いられる、請求項6に記載した有

機材料薄膜の形成装置。

【請求項11】 加熱による融解後に蒸発する第1の有機材料と、加熱により昇華する第2の有機材料との少なくとも一方を蒸着することによって、有機材料薄膜を形成する有機電界発光素子の製造方法であって、

前記有機材料の収容面積と同じか又はそれ以上の大きさの第1の開口部を有し、かつこの開口部からの前記有機材料の蒸気の飛翔角度が90度以上をなす第1の容器と、

10 前記有機材料の収容面積よりも小さい第2の開口部を有する第2の容器とを、前記第1及び第2の有機材料に応じて選択する、有機電界発光素子の製造方法。

【請求項12】 前記第1及び第2の容器の少なくとも一方を抵抗加熱により加熱する、請求項11に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【請求項13】 前記第1及び第2の容器をタンタル、モリブデン、タングステン、窒化ボロンのいずれかより選ばれた一種によって形成する、請求項12に記載した有機電界発光素子の製造方法。

20 【請求項14】 前記第1及び第2の容器の少なくとも一方を熱源又は加熱ビームにより加熱する、請求項11に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【請求項15】 有機ホール輸送層、有機発光層及び有機電子輸送層の少なくとも1つを前記有機材料薄膜として形成する、請求項11に記載した有機電界発光素子の製造方法。

30 【請求項16】 陽極及び／又は陰極も前記第1の容器又はこれと同様の電極材料収容容器を用いて蒸着により形成する、請求項11に記載した有機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば自発光の平面型ディスプレイの作製に好適な有機材料薄膜の形成方法及びその装置、並びに有機電界発光素子の製造方法に関するものである。

【0002】

40 【従来の技術】ブラウン管(CRT)は、輝度が高く、色再現性が良いため、現在ディスプレイとして最も多く使われているが、嵩高く、重く、また消費電力も大きいという問題があり、軽量で高効率のフラットパネルディスプレイが盛んに研究、開発されている。

【0003】既にアクティブマトリックス駆動などの液晶ディスプレイが商品化されているが、視野角が狭く、また、自発光でないため周囲が暗い環境下ではバックライトが必要であり、その消費電力が大きいことや、今後実用化が期待されている高精細度の高速ビデオ信号に対して十分な応答性能を有していない等の問題点がある。

50 【0004】これらの諸課題を解決する可能性のあるフラットパネルディスプレイとして、最近、有機発光材料

を用いた有機電界発光素子（以下、有機EL素子と称することがある。）が注目されている。即ち、発光材料として有機層を用いることにより、自発光で、応答速度が高速であり、視野角依存性のないフラットパネルディスプレイの実現が期待されている。

【0005】図12は、従来の有機EL素子10の一例を示す。この有機EL素子10は、透明基板（例えばガラス基板）6上に、ITO（Indium tin oxide）透明電極5、ホール輸送層4、発光層3、電子輸送層2、陰極（例えばアルミニウム電極）1を例えば真空蒸着法で順次成膜したものである。

【0006】そして、陽極である透明電極5と陰極1との間に直流電圧7を選択的に印加することによって、透明電極5から注入されたキャリアとしてのホールがホール輸送層4を経て、また陰極1から注入された電子が電子輸送層2を経て移動し、電子-ホールの再結合が生じ、ここから所定波長の発光8が生じ、透明基板6の側から観察できる。

【0007】発光層3には、例えばアントラセン、ナフタリン、フェナントレン、ピレン、クリセン、ペリレン、ブタジエン、クマリン、アクリジン、スチルベン等の発光物質を使用してよい。これは、電子輸送層2に含有させることができる。

【0008】図13は、別の従来例を示すものであり、発光層3を省略し、電子輸送層2に上記の如き発光物質を含有させ、電子輸送層2とホール輸送層4との界面から所定波長の発光18が生じるように構成した有機EL素子20を示すものである。

【0009】図14は、上記の有機EL素子の具体例を示す。即ち、各有機層（ホール輸送層4、発光層3又は電子輸送層2）の積層体を陰極1と陽極5との間に配するが、これらの電極をマトリクス状に交差させてストライプ状に設け、輝度信号回路34、シフトレジスタ内蔵の制御回路35によって時系列に信号電圧を印加し、多数の交差位置（画素）にてそれぞれ発光させるように構成している。

【0010】従って、このような構成により、ディスプレイとしては勿論、画像再生装置としても使用可能となる。なお、上記のストライプパターンをR、G、Bの各色毎に配し、フルカラー又はマルチカラー用として構成することができる。

【0011】上記したように、有機電界発光素子の基本的な構成は、正極と金属陰極との間に発光材料を含む有機薄膜を形成したものである。電界発光素子を形成する有機材料は、モノマーを重合してなる高分子材料と、低分子材料とに大別される。

【0012】高分子材料は一般に真空蒸着ができないため、溶液からの塗布やインクジェット方式により素子作製が行われている。低分子材料の場合は、主として真空蒸着法により有機物の薄膜形成がなされている。

【0013】低分子材料をその構成要素とする有機EL素子は少なくとも2層以上の有機薄膜から構成されている。代表的な構成は、図13に示したように、ホール輸送層4と電子輸送兼発光層2から成るシングルヘテロ構造、及び図12に示したように、ホール輸送層4、発光層3、電子輸送層2とから成るダブルヘテロ構造である。

【0014】正極そして/あるいは負極、または有機層間のエネルギーレベルの整合そして/あるいは層間のエネルギー障壁を制御する等のために、これらの基本構成に更に適当な有機材料から成る薄膜が、正極と有機層との間、有機層同士の間、有機層と陰極との間に挿入して用いられる場合もある。典型的な有機薄膜の膜厚は数nmから数十nmの間にある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、有機EL素子は電流駆動型の素子であるため、膜厚の変動は素子の発光特性に大きな影響を与え、また、ディスプレイ表示部での面内の膜厚の変動は表示品位に影響を及ぼす。更に、有機部の蒸発速度は形成された薄膜のキャリア移動度等の物性に影響を及ぼす。このため、蒸発速度の精密制御を行うことができ、ディスプレイ表示部での膜厚のばらつきが少なく、しかも簡便な真空蒸着薄膜形成方法の開発は重要な課題である。

【0016】これまで公知の有機薄膜の蒸着方法としては、例えばJournal of Applied Physics第65巻、3610頁～3616頁（1989年）に掲載のC. W. Tang等の方法では、蒸発源に石英製のるつぼを使用している。

【0017】また、応用物理学会有機バイオエレクトロニクス分科会第6回講習会「有機EL素子の基礎から実用化技術まで」（1997年）の講演要旨集63頁～73頁掲載の伊藤の報告では、蓋付きの昇華材料用ボートタイプ蒸着源、クヌーセンセルタイプの蒸着源が使用されている。また、同要旨集133頁～137頁記載の菊地等の報告では周囲にヒータ線を配したるつぼ状の蒸着源の図が呈示されている。

【0018】EIAJ/SEMI主催の電子ディスプレイ・フォーラム2000（2000年）講演集の5-62頁～5-68頁に掲載の菊池等の報告では、るつぼ状の蒸着源（特願平11-120842号公報参照）を使用している。

【0019】図15、図16、図17は、従来報告されている蒸着源の代表的な形状を示すものであり、図15は応用物理学会有機バイオエレクトロニクス分科会第6回講習会「有機EL素子の基礎から実用化技術まで」（1997年）の講演要旨集69頁に示された昇華性材料用ボートタイプ蒸着源21である。

【0020】図16は応用物理学会有機バイオエレクトロニクス分科会第6回講習会「有機EL素子の基礎から

実用化技術まで」(1997年)の講演要旨集136頁に示されたるつば若しくはクヌーセン型の蒸着源25と膜厚センサとの位置関係に示されたるつばの図である。

【0021】図17はEIAJ/SEMI主催の電子ディスプレイ・フォーラム2000(2000年)講演集の5-68頁に示されたるつば状の蒸着源36(特願平11-120842号公報参照)の概念図である。

【0022】図15の昇華性材料用ボートタイプ蒸着源21は、例えば後述する化学構造式(1)のアルミニウムトリキノリノール錯体( $Alq_3$ )等の真空中で加熱すると融解しないで昇華する材料には有効な蒸着源であるが、融解後に蒸発する材料に対しては、蒸発速度の制御が難しい。

【0023】しかも、この形状のタイプの蒸着源21の場合は、収容部21aに充填した有機材料が1度に昇華しないように、仕切板21cには連通孔22を設け、更に小孔23を設けた蓋21bを用いており、所定の蒸発速度を得るためには、逆に有機材料を過剰に加熱しなければならないという欠点を有する。過剰な加熱により有機材料の熱分解が起きる可能性も十分にある。従って、この蒸着源21は、昇華性材料には適当であっても他の種類の材料には不向きであり、しかも昇華時の加熱等の条件も制御することが必要となる。これは、図示した他の蒸着源でも同様である。

【0024】図16に示された蒸着源は蒸発の広がり角度 $\alpha$ が小さいために、有機EL素子の面積が大きくなる場合には多数の蒸着源を配置する必要が生じる。また、クヌーセン型のセルの場合は、筒状もしくは筒の開口部に小孔を開けた蓋をつけた形状となっている。この場合も同様に蒸発の広がり角度は広くない。

【0025】また、セルの底部で蒸発した有機材料の気体がセルから出る途中で冷却されて固体に戻らないようにする措置が必要となり、更に小孔を開けた蓋を用いた場合は、昇華性材料用ボートタイプの蒸着源と同様に、所定の蒸発速度を得るための有機材料の過剰加熱と、それに伴う有機材料の熱分解の危険性が問題である。

【0026】図17は、るつば形の蒸着源(ホスト材料収容部37及びドープアント収容部38)を複数個配置した一体型の形状をしており、(a)は斜視図、(b)はガス蒸発時のイメージ図である。この蒸着源も蒸発ガス39の広がり角度は狭く、また複雑な形状のために材料の加工も容易ではない。

【0027】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであって、本発明者等は鋭意検討の結果、特に、真空中で加熱により融解した後に蒸発する性質をもつ有機材料、及び加熱により直ちに昇華する性質の有機材料による薄膜形成時の蒸発速度を精密に制御し、しかもディスプレイ表示部での面内での膜厚のばらつきの少ない薄膜の形成に資するように、これら公知の蒸着源の有効な使用方法を見出し、本発明に到達したものである。

【0028】そこで本発明の目的は、加熱によって生じる現象の異なる複数の材料を用い、材料ごとに良好な薄膜の形成が可能な、有機材料薄膜の形成方法及びその装置、並びに有機電界発光素子の製造方法を提供することにある。

【0029】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、加熱による融解後に蒸発する第1の有機材料と、加熱により昇華する第2の有機材料との少なくとも一方を蒸着することによって、有機材料薄膜を形成する方法であって、前記有機材料の収容面積と同じか又はそれ以上の大きさの第1の開口部を有し、かつこの開口部からの前記有機材料の蒸気の飛翔角度が90度以上をなす第1の容器と、前記有機材料の収容面積よりも小さい第2の開口部を有する第2の容器とを、前記第1及び第2の有機材料に応じて選択する、有機材料薄膜の形成方法(以下、本発明の有機材料薄膜の形成方法と称する。)に係るものである。

【0030】本発明の有機材料薄膜の形成方法によれば、第1及び第2の有機材料に応じて、第1の開口部を有する第1の容器と第2の開口部を有する第2の容器とを選択するので、加熱による融解後に蒸発する第1の有機材料には第1の容器を使用し、加熱により昇華する第2の有機材料には第2の容器を使用することができる。従って、第1の容器によって第1の有機材料は融解後に、大きな開口部から90度以上の広角度で蒸発し、効率良く、しかも蒸着速度を制御して成膜することができ、また、第2の容器によって加熱による第2の有機材料は昇華量及びその速度を制御して昇華させ、所望の成膜を行うことができる。

【0031】また、本発明は、加熱による融解後に蒸発する第1の有機材料と、加熱により昇華する第2の有機材料との少なくとも一方を蒸着することによって、有機材料薄膜を形成する装置であって、前記有機材料の収容面積と同じか又はそれ以上の大きさの第1の開口部を有し、かつこの開口部からの前記有機材料の蒸気の飛翔角度が90度以上をなす第1の容器と、前記有機材料の収容面積よりも小さい第2の開口部を有する第2の容器とが、選択される、有機材料薄膜の形成装置(以下、本発明の有機材料薄膜の形成装置と称する。)に係るものである。

【0032】本発明の有機材料薄膜の形成装置によれば、上記した本発明の有機材料薄膜の形成方法に基づく装置であるので、本発明の有機材料薄膜の形成方法と同様な効果が奏せられる有機材料薄膜の形成装置を提供することができる。

【0033】また、本発明は、加熱による融解後に蒸発する第1の有機材料と、加熱により昇華する第2の有機材料との少なくとも一方を蒸着することによって、有機材料薄膜を形成する有機電界発光素子の製造方法であつ

て、前記有機材料の収容面積と同じか又はそれ以上の大きさの第1の開口部を有し、かつこの開口部からの前記有機材料の蒸気の飛翔角度が90度以上をなす第1の容器と、前記有機材料の収容面積よりも小さい第2の開口部を有する第2の容器とを、前記第1及び第2の有機材料に応じて選択する、有機電界発光素子の製造方法（以下、本発明の有機電界発光素子の製造方法と称する。）に係るものである。

【0034】本発明の有機電界発光素子の製造方法によれば、上記した有機材料薄膜の形成方法に基づく製造方法であるので、上記した有機材料薄膜の形成方法と同様な効果が奏せられ、良好な有機層を有する有機電界発光素子の製造方法を提供することができる。

【0035】

【発明の実施の形態】上記した本発明の有機材料薄膜の形成方法、有機材料薄膜の形成装置及び有機電界発光素子の製造方法においては、前記第1及び第2の容器の少なくとも一方を抵抗加熱により加熱することが望ましい。

【0036】この場合、前記第1及び第2の容器をタンタル、モリブデン、タングステン、窒化ボロンのいずれかより選ばれた一種によって形成することが望ましい。

【0037】また、前記第1及び第2の容器の少なくとも一方を熱源又は加熱ビームにより加熱するようにしてもよい。

【0038】これによって有機ホール輸送層、有機発光層及び有機電子輸送層の少なくとも1つを前記有機材料薄膜として形成し、更に、陽極及び／又は陰極も前記第1の容器又はこれと同様の電極材料収容容器を用いて蒸着により形成して有機電界発光素子を製造することができる。

【0039】本発明において、「開口部」とは、有機材料が蒸発して放出される空間的に開放された領域を意味する。

【0040】また、本発明において、「飛翔角度」とは、有機材料が蒸発時に飛翔する広がり角度を指す。

【0041】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。

【0042】有機材料には、図2に示すように、加熱することにより固体が融解して液化した後にガス化して蒸発する融解型と、図3に示すように、加熱することにより固体が即蒸発する昇華型が存在する。なお、図2及び図3において、(A)、(B)、(B')、(C)の表示は後述する有機材料の分類を示す。

【0043】図2は上記した融解型の主な材料、 $m$ -MTDA:TA:4,4',4"-tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine、TNATA:4,4',4"-tris(2-naphthylphenylamino)triphenylamine、TCATA:4,4',4"-tris(carbazol-9-yl)triphenylamine、TPTE:N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(4'-(N,N-bis(naphth-1-yl)-amino)-biphenyl-4-yl)-benzid

ine、EL-030:4,4',4"-tris(4'-(N,N'-diphenylamino)phenyl)triphenylamine、BSB-BCN:2,6-Bis(4'-methoxy-diphenylamino-styryl)-1,5-dicyanonaphthalene、SA-BCN-A:3-(diphenylamino-styryl)-1,10-anthracenedicarbonitrileである。

【0044】また、図3は上記した昇華型、Alq:tris(8-hydroxy-quinolinato)aluminum(III)、BALq:bis(2-methyl-8-hydroxy-quinolinato)(4-phenyl-phennolato)aluminum(III)、BeBq<sub>2</sub>:bis(10-hydroxybenzo[h]quinolinato)beryllium、Zn(BTZ)<sub>2</sub>:bis(2-(2-hydroxyphenyl)-benzothiazolinato)zinc(II)、DCJTb:4-(dicyanomethylene)-2-*t*-butyl-6-(1,1,7,7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4H-pyran、 $\alpha$ -NPD:N,N'-di- $\alpha$ -naphthyl-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine、DCM:4-dicyanomethylene-2-methyl-6-(*p*-dimethylaminostyryl)-4H-pyran、TPD:N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamineである。

【0045】従って、融解型又は昇華型の有機材料を用い、真空蒸着法により成膜するためには、適切な温度条件と蒸着材料を収容する適切な容器を選択し、蒸着速度を制御することが重要な要件となる。本発明では、図1に示すように、融解型材料には蒸気の噴出口の大きい開口部オープンタイプの蒸着源28が用いられ、昇華型材料には蒸気の噴出口の小さい開口部制限タイプの蒸着源30を用い、これらを選択して、いずれも抵抗加熱方式による蒸着に用いることができる。但し、融解型の有機材料でもそれぞれの融解温度が異なると共に、耐熱性にも差があり、特に耐熱性の面から真空蒸着に使用可能な蒸着源（以下、蒸着ポートと称することがある。）の種類には制約がある。

【0046】即ち、融解型の有機材料（以下、(A)とする。）はいずれも開口部オープンタイプの蒸着源を使用できるが、耐熱性の面から次のように分類できる。第1は、耐熱性があり、温度条件を整えることにより開口部オープンタイプの蒸着源28を使用するもの、第2は、耐熱性があり高温加熱が可能であるため、開口部制限タイプの蒸着源30も使用することもできるもの（以下、(B)とする。）、更に第3は、耐熱性が弱く、過剰加熱により熱分解するため、開口部制限タイプ30は使用できないもの（以下、(B')とする。）がある。また、昇華型の有機材料（(C)とする。）は、開口部制限タイプの蒸着源30のみが使用可能である。

【0047】つまり、融解型の有機材料は、或る温度範囲で開口部オープンタイプの蒸着源28を使用して蒸発させ、効率的に蒸着できるものが主であるが、(B)の如く、開口部制限タイプの蒸着源30を使用することもでき、高温で加熱しながら蒸気の噴出量を制御して蒸着できるものもある。また、(B')の場合は、開口部制限タイプの蒸着源30を用いれば、開口部に蒸気が付着して開口面積を狭めたり、過剰加熱により熱分解し、融



解した材料が冷却して再度固体に変化するため、開口部オープンタイプの蒸着源28しか使用できない。

【0048】従って本発明によれば、上記の如き有機材料のそれぞれの性質に応じて、従来、有機EL素子における有機薄膜の形成には使用されなかった開口部オープンタイプの蒸着源28（蒸気の飛翔角度が90度以上）と開口部制限タイプの蒸着源30とを選択して使用し、具体的には、開口部オープンタイプの蒸着源28と開口部制限タイプの蒸着源30を同一の真空蒸着装置内に併設して、有機EL素子を作製することができるものである。

【0049】図4は本実施の形態において使用する代表的な蒸着源となる容器の詳細を示し、図4(a)が既述した開口部オープンタイプ28、図4(b)が開口部制限タイプ30であり、いずれも上が正面図、下が平面図である。

【0050】図4(a)に示すように、開口部オープンタイプ28は中央部が浅いつばに形成され、その長さ方向の両端部28aには通電用の電極を有し、抵抗加熱により加熱された有機材料は、開口部27からの蒸気の飛翔角度 $\alpha$ は90度以上（上限は180度、好ましくは120度）が可能である。これにより、飛翔する材料の無駄を少なくし、均一な成膜に供することができる。

【0051】また、図4(b)に示すように、開口部制限タイプ30は中央部の浅いつば30aの上部に対称的な形の蓋30bを設けたものであり、中間の仕切り板30cに複数の連通孔31が設けられ、蓋30bには開口32が設けられている。従って、つば30a内で加熱された有機材料の蒸気は、連通孔31を経て開口32から昇華する間に昇華量が制御されて狭い角度 $\alpha$ で昇華する。そしてこの場合も、両端部30d、30eに通電用の電極が設けられ、抵抗加熱により加熱される。

【0052】このように、本実施の形態に用いられる蒸着源は通電により熱を発生する材料からなる。また、開口部オープンタイプ28の蒸着源は、図1以外に例えば図5～図9に示すものを用いてもよい。そして、いずれも有機材料を充填するボートの両側に電極との接続部を有している。また、これらと同様の要件を満たせば、上記以外の蒸着源を使用することはなんら差し支えない。

【0053】蒸着源の材料はタンタル、モリブデン、タングステン、窒化ボロン等の素材の中から選ばれたものを使用してよい。蒸着源を構成する材料の厚さは、材料自体の抵抗値と蒸着源の形状、更に使用する電源の容量と、蒸発に必要な温度等を考慮して適宜決めることができる。

【0054】金属材料の場合の典型的な厚さは0.1～0.5mmであるが、蒸発条件を満足できればこの範囲外であってもよいのは勿論である。また、有機材料の充填部位と電極接続部分とを分離した形状の蒸着源（例えば、ヒーターブロックや赤外線ランプ等他の加熱手段を

介して加熱する）を使用し、それを熱源に接することによって、有機材料を蒸発することもできる。

【0055】本実施の形態の有機EL素子は、図11のような真空蒸着装置11を用いて作製される。この装置の内部には、アーム12の下に固定された一对の支持手段13が設けられ、この双方の支持手段13、13の間には、透明ガラス基板6を下向きにし、マスク22をセットできるステージ機構（図示省略）が設けられている。そして、ガラス基板6及びマスク22の下方には、支軸14aに支持されたシャッター14が配置され、その下方に所定個数の各種蒸着源28（30）を配置する。各蒸着源は、電源29による抵抗加熱方式で加熱される。この加熱には、必要に応じてEB（電子線）加熱方式等も使用される。

【0056】上記の装置において、マスク22は画素用であり、シャッター14は蒸着材料用である。そして、シャッター14は支軸14aを中心に回転し、蒸着材料の昇華温度に合わせて、材料の蒸気流を遮断するためのものである。

【0057】しかし、本実施の形態の蒸着源が使用できる真空蒸着装置に特に制限はない。有機EL素子を作製する場合の真空度としては $10^{-3}$ Pa台以上が通常使用されている。蒸着源を直接通電により発熱させて、有機材料を加熱して蒸着する場合は、有機材料の重点部位に通常は固体の有機材料を充填した後、電極接続部分を電源からの端子に接続する。

【0058】電源は金属や無機物を蒸着するのとは比べて、例えば2.5～10Vで100A程度の容量の低いものを使用する。蒸着源と被蒸着基板との距離は、被蒸着基板の面積により適宜に決めればよい。

【0059】蒸着源と被蒸着基板との間には、所定の蒸発速度を得るのに必要な温度に達する前に蒸発する不純物等が被蒸着基板に付着しないように、蒸着シャック機構を設けてもよく、また、蒸発速度を監視するための水晶振動子式等の膜厚モニタを配置してもよい。

【0060】気化した蒸発物の広がり角度が広すぎる場合には、蒸着源の周囲に不要な蒸発物が蒸着容器内に付着しないための防着シールド等の措置を行ってもよいことは勿論である。

【0061】被蒸着基板の面積が広く、単一の蒸着源では面内で均一な膜厚を得るのが難しい場合には、蒸着源を複数個使用しても構わない。また、被蒸着基板面内の膜厚のばらつきを軽減するために、被蒸着基板を回転させる機構を導入しても構わない。回転の方式は、基板の位置が円周運動をする公転機構と基板自身が回転する自転機構の両方またはいずれかを使用することができる。

【0062】蒸着に際しては、まず蒸発させる有機材料を蒸着源に充填し、被蒸着基板を所定の位置に装着した後、脱気を開始し、真空蒸着装置の真空槽内の真空度を電離真空計等で監視して、 $10^{-3}$ Pa台に入った後



に、蒸着源の加熱電源を動作させる。

【0063】蒸着装置に監視用の窓がある場合には、蒸着源に装填した有機材料が加熱により融解するのを見ることができる。その後、蒸着シャッターを開き、通常0.05から0.5nm/秒の蒸発速度で蒸着する。

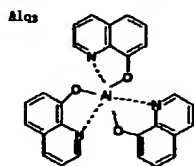
【0064】本実施の形態の場合には膜厚モニタでの蒸発速度が一定して蒸着を行うことが可能である。所定の膜厚に到達した時点で、蒸着シャッターを閉じ、加熱電源を切り蒸着を終了する。

【0065】本実施の形態で真空蒸着による薄膜形成が可能な材料の代表的な例としては、後述する、化学構造式(2)に示すm-MTDATA、化学構造式(3)に示すTNATA等のスターバースト型の分子構造をもつ有機化合物、化学構造式(4)に示すTPTE等のジアニミンの多量体、化学構造式(1)に示すアルミニウムキノリノール錯体(A1q3)、化学構造式(5)に示すBSB-BCN、化学構造式(6)に示すBSN-BCN等のジスチリル系の分子構造をもつ有機化合物等がある。

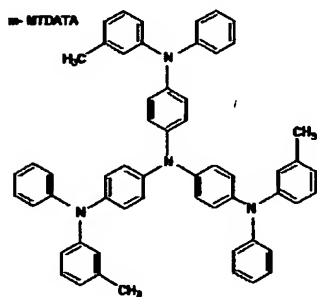
【0066】

【化1】

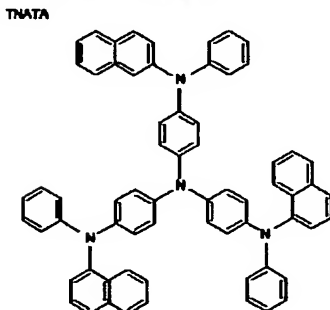
化学構造式(1) 電子輸送層



化学構造式(2) ホール輸送層

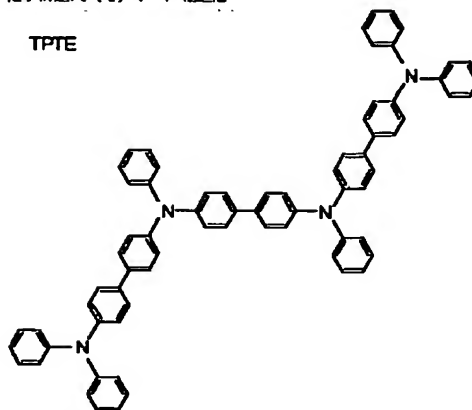


化学構造式(3) ホール輸送層



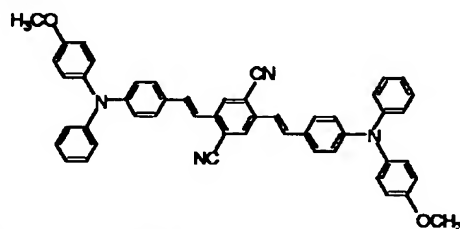
化学構造式(4) ホール輸送層

TPTE



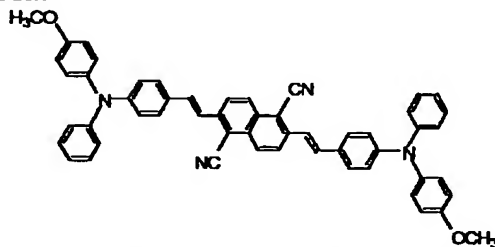
化学構造式(5) 発光層(電子+ホール輸送性)

BSB-BCN



化学構造式(6) ホール輸送層

BSB-BCN



【0067】加熱により融解する有機化合物に対して実施の形態の開口部オープンタイプの蒸着源は有効であるので、適用範囲はこれらの例に限定されない。更に、例外的にフタロシアニン系の有機化合物は、真空中で加熱すると昇華するが、同様に開口部オープンタイプの蒸着源により薄膜形成が可能であり、無機物である金属電極の形成にも適用できる。

【0068】上記したように、本実施の形態に用いる開口部オープン型28において、蒸気の飛翔角度 $\alpha$ が90度以上の広角度を得るためには、図10(a)に示すように、蒸着材料の収容るつば15の深さが浅いことが必要であり、これにより開口部27からの所望な蒸気の飛翔角度 $\alpha$ を得ることができる。しかし、図10(b)に示すように、るつば16が深いと開口部27からの蒸気の飛翔角度 $\alpha$ は狭くなり、使用には不適となる。

【0069】上記したように、本実施の形態によれば、蒸着源の有機材料収容面積と同じか又はそれ以上の開口部を有し、且つ蒸発後の気体の広がり角度が90度以上の蒸着源と、材料収容面積よりも小さい開口部を有する

蒸着源とを具備し、このいずれかを選択して用いるものであり、有機EL素子の有機薄膜形成に用いられる従来の蒸着源とは異なり、真空中で加熱により融解した後に蒸発する有機材料には開口部オープンタイプの蒸着源を使用し、真空中で加熱により即蒸発する有機材料には開口部制限タイプの蒸着源を使用することができ、また、蒸発ガスの広がり角度が公知の蒸着源よりも広いので、有機EL素子の面積が増えた場合でも従来の方法よりも少ない数の蒸着源の配置により、効率的に成膜を行うことができる。

【0070】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0071】実施例1

本実施例は、上記の化学構造式(6)を有するジスチリル化合物を正孔輸送性発光材料とし、図11に示す真空蒸着装置11を用い、図13と同様なシングルヘテロ構造の有機電界発光素子を作製した例である。

【0072】真空蒸着装置中に、ガラス表面にITOからなる陽極5が100nmの厚さに形成された30mm×30mmの基板6をセッティングした。蒸着マスクとして、複数の2.0mm×2.0mmの単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、真空蒸着法により $10^{-4}$ Pa以下の真空中で成膜を行った。

【0073】蒸着源としては、図4(a)のタイプの蒸着ポート28を使用した。材質はタングステンで、厚さは0.1mm、全体の寸法は10cm×1cmである。蒸発物を装填する部分の長さは5cmであり、深さは2mmである。蒸着速度は0.1nm/秒とした。ジスチリル化合物は蒸着ポート28の上で溶融後に気化した。蒸着速度は殆ど変動しなかった。50nmの厚さに成膜し正孔輸送層(兼発光層)4とした。

【0074】この上に更に電子輸送層2として上記の化学構造式(1)のAlq<sub>3</sub>を正孔輸送層4に接して蒸着した。Alq<sub>3</sub>を蒸着する際に図4(b)の昇華材料用蒸着ポート30を使用した。ポート全体の寸法は10cm×1.6cmである。材質はタンタル製のものを使用した。

【0075】この蒸発ポート30は3つの部分から成る。下部30aは、蒸発する有機材料を装填する部分であり、そのための凹部がポート中央部に形成されている。凹部の長い方の寸法は34mmのものを本実施例では使用した。凹部の深さは3mmである。中間部の仕切板30cは、下部の凹部に対応した位置に2つの小孔31が開けられた板状の構造をしている。上部30bは下部の凹部に対応した寸法の凸部に形成された部分があり、この中央に1個の小開口32が開けられている。部材の厚さは上部30bと下部30aが0.1mm、仕切板30cは0.05mmのものをを使用した。

【0076】蒸着速度を0.2nm/秒として抵抗加熱

法により、この電子輸送層2の膜厚も50nmに成膜し、良好な膜質の薄膜を得た。陰極1の材料としてはMgとAgの積層膜を採用し、これも図4(a)のポートによる蒸着により、蒸着レート1nm/秒として、50nm(Mg膜)および150nm(Ag膜)の厚さに形成した。

【0077】このようにして作製した実施例1の有機EL素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。その結果、650nmに極大を有する赤色の発光が得られ、8Vで3000cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られた。

【0078】比較例1

比較のために、実施例1と同様にして上記した化学構造式(6)で示されるジスチリル化合物を用い、ITO電極5が形成された基板6上に50nmの厚さに成膜した。次いで、化学構造式(1)のAlq<sub>3</sub>を蒸着した。

【0079】本比較例では、図4(b)に示した昇華性材料用の蒸着ポート30を用いずに、図4(a)と同じ蒸着ポート28を使用した。ところが加熱すると、Alq<sub>3</sub>は溶融せずに蒸発した。蒸発は蒸着ポート28に接する部分から急激に気化が始まり、そのため残りのAlq<sub>3</sub>の粉体が蒸着ポート28から噴出し、蒸発速度の制御は不可能であり、また基板上に均質な膜形成も行うことが出来なかった。

【0080】従って、図4(a)のタイプの蒸着ポート28は、加熱により融解する材料の真空蒸着には有効であるが、真空昇華性の材料の薄膜を真空蒸着により得る場合には適しないことがわかる。

【0081】実施例2

本実施例は、上記の化学構造式(5)のジスチリル化合物を発光材料とし、図11に示した真空蒸着装置11を用い、図12と同様なダブルヘテロ層構造の有機電界発光素子を作製した例である。

【0082】まず、真空蒸着装置11中に、100nmの厚さのITOからなる陽極5が一方の表面に形成された30mm×30mmのガラス基板6をセッティングした。蒸着マスクとして、複数の2.0mm×2.0mmの単位開口を有する金属マスクを基板に近接して配置し、真空蒸着法により $10^{-4}$ Paより高い真空中で成膜を行った。

【0083】蒸着には上記化学構造式(4)で示されるTPTEを正孔輸送層4の材料として用いた。蒸着源としては、図4(a)の形状の蒸着ポート28を使用した。ポートの材質はタングステンで、厚さは0.1mm、全体の寸法は10cm×1cmである。蒸発物を装填する部分の長さは5cmであり、深さは2mmである。蒸着速度は0.2nm/秒として30nmの厚さに成膜した。蒸発速度の変動は極めて小さく、均質な薄膜が得られた。

【0084】その上に、発光層3の材料として上記構造

式(5)の化合物を正孔輸送層4に接して蒸着した。蒸着源としては、TPTEと同様な図4(a)の蒸着ポート28を使用した。ポートの材質はタングステンで、厚さは0.1mm、全体の寸法は10cm×1cmである。蒸発物を装填する部分の長さは5cmであり、深さは2mmである。蒸着速度は0.2nm/秒とし、30nmの膜厚に成膜した。この場合も蒸発速度の変動は極僅かであり、制御性が良好であり、均質な膜が作製できた。

【0085】さらに電子輸送層2の材料として上記構造式(1)のAlq<sub>3</sub>を発光層3に接して蒸着した。Alq<sub>3</sub>の膜厚を30nmとし、蒸着レートは、0.2nm/秒とした。蒸着源には、実施例1と同様の蒸着源(図4(b))を使用した。

【0086】陰極1の材料としてはMgとAgの積層膜を採用し、これも図4(a)の蒸着ポート28を使用した蒸着により、蒸着レート1nm/秒として50nm(Mg膜)および150nm(Ag膜)の厚さに形成した。これらの工程により、透明な陽極(ITO)5上に、正孔輸送層4、発光層3、電子輸送層2、金属陰極1が順次積層されたダブルヘテロ構造の有機EL素子を作製した。

【0087】このようにして作製した有機EL素子に、窒素雰囲気下で順バイアス直流電圧を加えて発光特性を評価した。発光色は赤色であり、分光測定を行った結果、580nmに発光ピークを有するスペクトルを得た。電圧-輝度測定を行ったところ、8Vで4000cd/m<sup>2</sup>以上の輝度が得られた。

#### 【0088】比較例2

比較のために、実施例2において、上記化学構造式(4)及び化学構造式(5)で示される化合物を真空蒸着する際に、図4(b)に示した昇華材料用蒸着ポートを蒸着源に用いて蒸着を行った。

【0089】しかし、蒸着後のポート内部を点検したところ、熱分解による生成物と考えられる変色した残渣がポート内に発見された。このような分解物は、実施例2では見出されていない。所定の蒸発速度を小孔からの蒸発で得るためには、蒸着源を過剰に加熱する必要があり、この過剰加熱により材料が熱分解を引き起こしたためである。従って、特に昇華性の高い物質以外には図4(a)の蒸着ポート28の使用が有効である。

【0090】上記各実施例によれば、加熱による融解後に蒸発する有機材料には、図4(a)に示すように開口部27からの蒸気の飛翔角度が90度以上となるタイプの蒸着ポート28が良く、加熱により即蒸発する昇華型の有機材料には、図4(b)に示すような開口部32が小さく、蒸発量を制御できる蒸着ポート30を用いるのが良く、これにより、特に真空中で融解した後に蒸発する性質をもつ有機材料の薄膜形成時の蒸発速度を精密に制御することができ、しかもディスプレイ表示部での面

内での膜厚のばらつきの少ない薄膜を有する、表示品位の優れた有機EL素子を作製することができ、従来の方法における諸問題を解消することができる。

【0091】上記した実施の形態及び実施例は本発明の技術的思想に基づいて変形することが可能である。

【0092】例えば、実施例に用いた蒸着ポート28、30はこれ以外の形状、構造及び材質であってもよく、また、図5～図9に示した以外であってもよい。

【0093】また、蒸着装置は図11以外のものでもよく、また、実施例は有機層が複数層の有機EL素子で示したが、単層の有機層と金属電極とからなる積層構造にも適用することができる。この場合は、いずれも開口部オープンタイプの蒸着源を用いるのがよい。

【0094】また、蒸着材料によっては、上述した両タイプの蒸着源を併設してこれを選択する以外にも、一方のタイプの蒸着源を用いて各材料を蒸着することができ、或いは、一方のタイプの蒸着源の使用後に他方のタイプの蒸着源を装入して蒸着に用いてもよい。

#### 【0095】

【発明の作用効果】上述した如く、本発明の有機材料薄膜の形成及びその装置は、加熱による融解後に蒸発する第1の有機材料と、加熱により昇華する第2の有機材料との少なくとも一方を蒸着することによって、有機材料薄膜を形成する方法及びその装置であって、前記有機材料の収容面積と同じか又はそれ以上の大きさの第1の開口部を有し、かつこの開口部からの前記有機材料の蒸気の飛翔角度が90度以上をなす第1の容器と、前記有機材料の収容面積よりも小さい第2の開口部を有する第2の容器とを、前記第1及び第2の有機材料に応じて選択するので、加熱による融解後に蒸発する第1の有機材料には第1の容器を使用し、加熱により昇華する第2の有機材料には第2の容器を使用することができる。従って、第1の容器によって第1の有機材料は融解後に、大きな開口部から90度以上の広角度で蒸発し、効率良く、しかも蒸着速度を制御して成膜することができ、また、第2の容器によって加熱による第2の有機材料は昇華量及びその速度を制御して昇華させ、所望の成膜を行うことができ、これを適用して膜厚のばらつきの少ない、表示品位の優れた有機電界発光素子を製造することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる有機材料の性質に応じて使用可能な蒸着ポート(蒸着源)を示す図である。

【図2】同、開口部オープンタイプの蒸着源で蒸着できる主な材料の名称及びその化学構造式を示す図である。

【図3】同、昇華型蒸着源で蒸着する主な材料の名称及びその化学構造式を示す図である。

【図4】同、実施例に用いる蒸着ポートを示し、(a)は開口部オープンタイプ、(b)は開口部制限タイプである。

17

【図5】同、実施例に使用可能な他の開口部オープンタイプの蒸着ポートを示す図である。

【図6】同、実施例に使用可能な他の開口部オープンタイプの蒸着ポートを示す図である。

【図7】同、実施例に使用可能な他の開口部オープンタイプの蒸着ポートを示す図である。

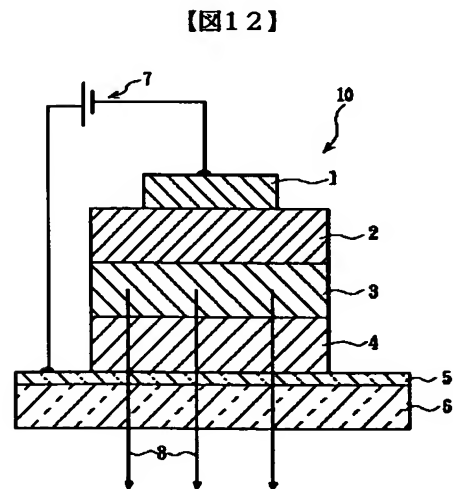
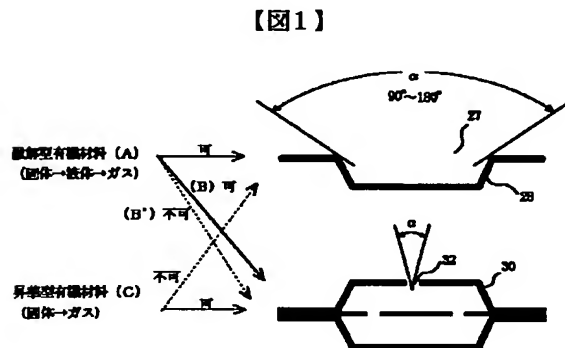
【図8】同、実施例に使用可能な他の開口部オープンタイプの蒸着ポートを示す図である。

【図9】同、実施例に使用可能な更に他の開口部オープンタイプの蒸着ポートを示す図である。

【図10】一般的なるつばを示し、(a)は本発明に適する浅いつば、(b)は本発明に適しない深いつばである。

【図11】本発明の実施例に用いる真空蒸着装置を示す概略断面図である。

【図12】従来例による有機EL素子(ダブルヘテロ型)の一例を示す概略断面図である。



18

【図13】同、従来例による有機EL素子(シングルヘテロ型)の一例を示す概略断面図である。

【図14】同、有機EL素子の具体例を示す概略斜視図である。

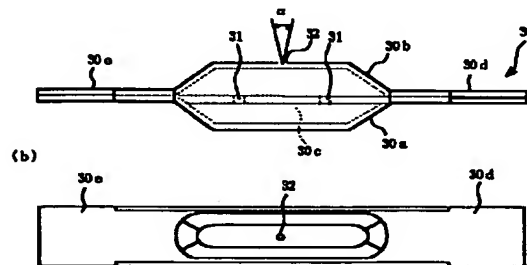
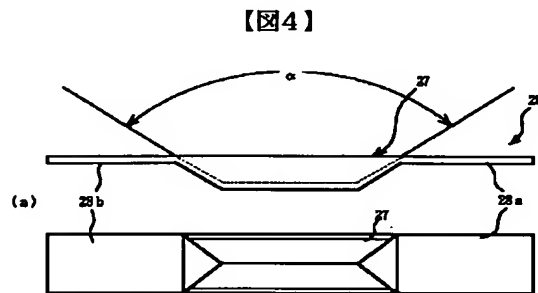
【図15】同、昇華性材料用の蒸着ポートの一例を示す概略図である。

【図16】同、蒸気の飛翔角度の小さい蒸着ポートの一例を示す概略図である。

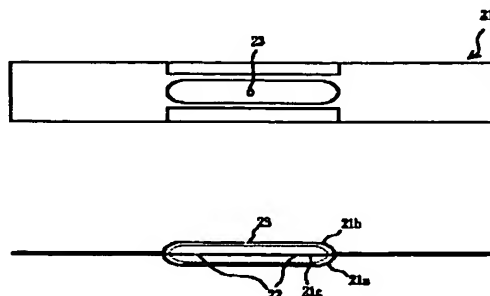
10 配置した一体型の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

1…金属電極(カソード)、2…電子輸送層、3…発光層、4…ホール輸送層、5…ITO透明電極(アノード)、6…ガラス基板、15、16…るつば、27、32…開口部、28、28A~28R…蒸着源(開口部オープンタイプ)、30…蒸着源(開口部制限タイプ)、31…連通孔

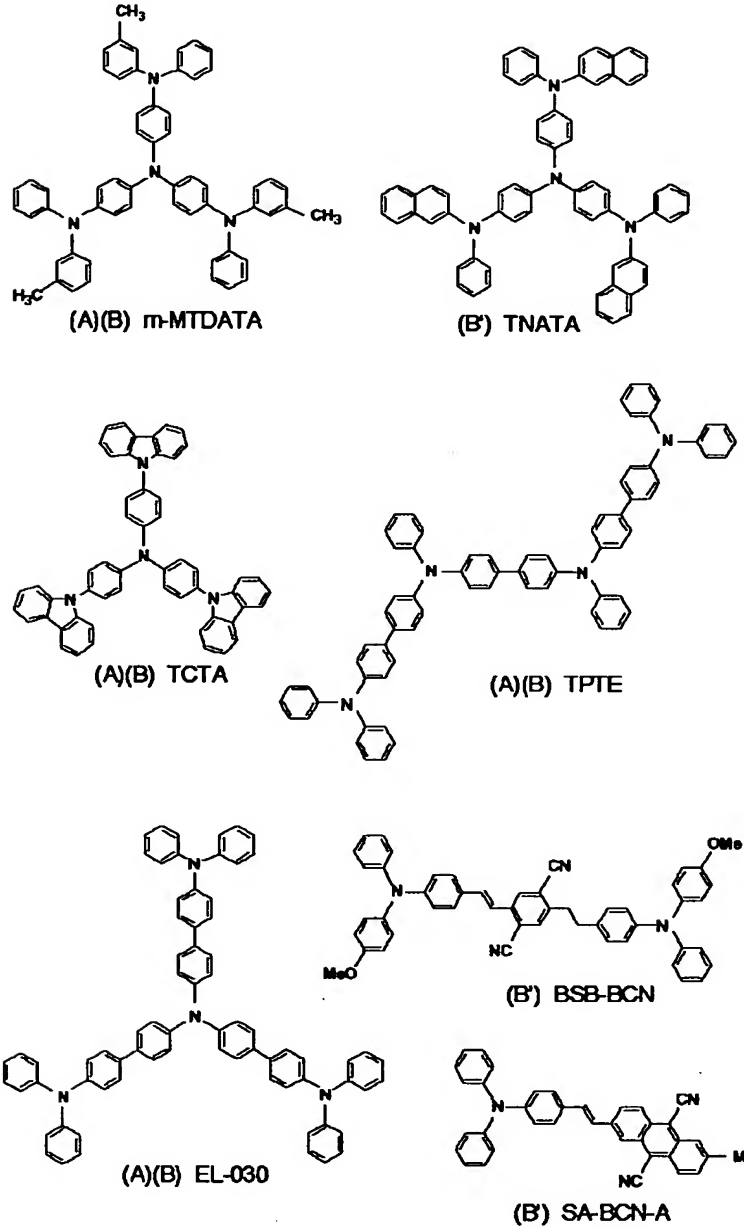


【図15】

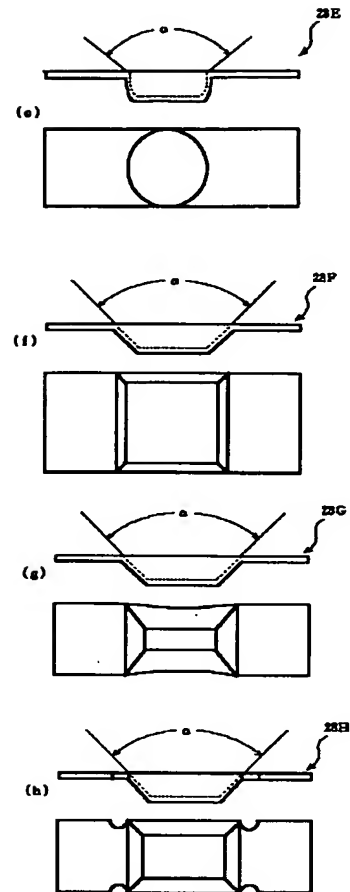


【図2】

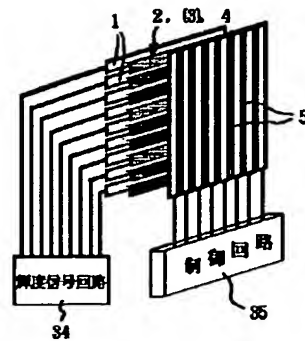
開口部オープン型蒸着源で蒸着できる主な材料：  
スターバースト型アミン、トリフェニルアミン多量体、ジスチリル化合物



【図6】

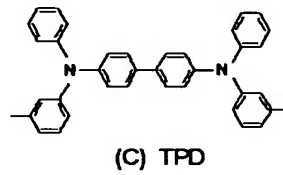
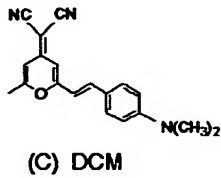
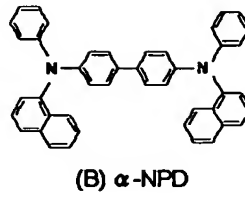
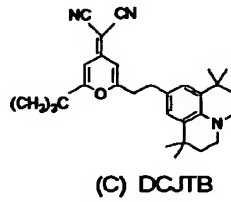
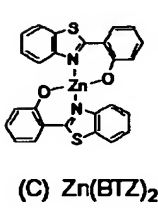
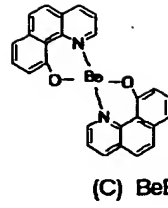
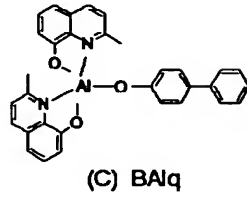
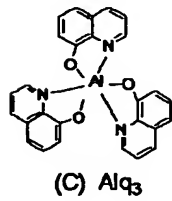


【図14】

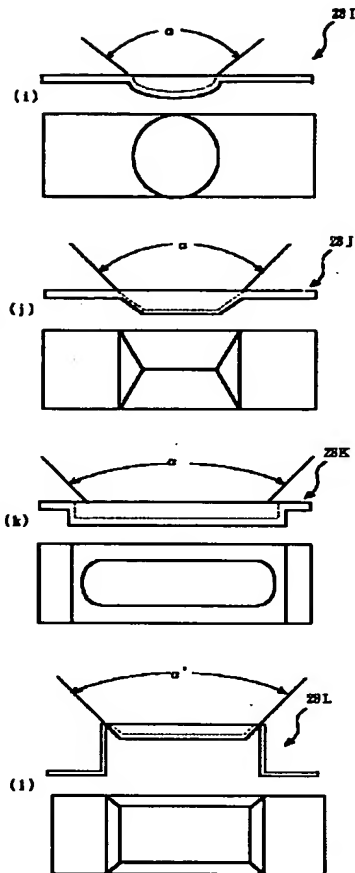


【図3】

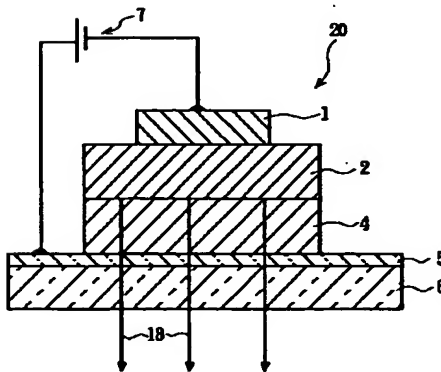
昇華型蒸着源で蒸着する主な化合物：  
金属錯体、レーザー色素、ベンジジン誘導体



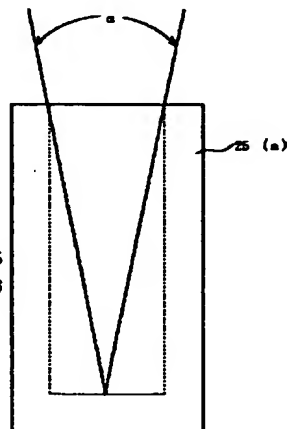
【図7】



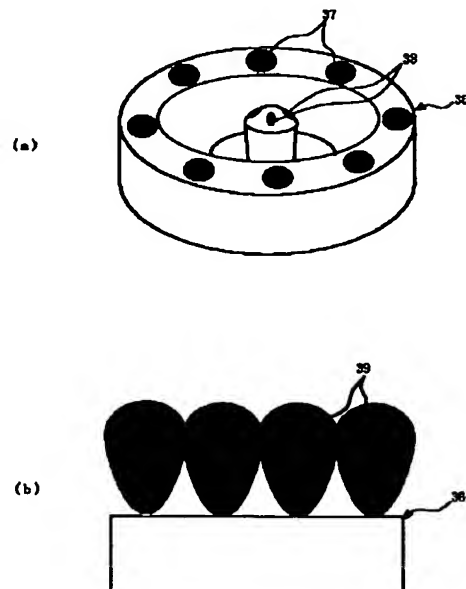
【図13】



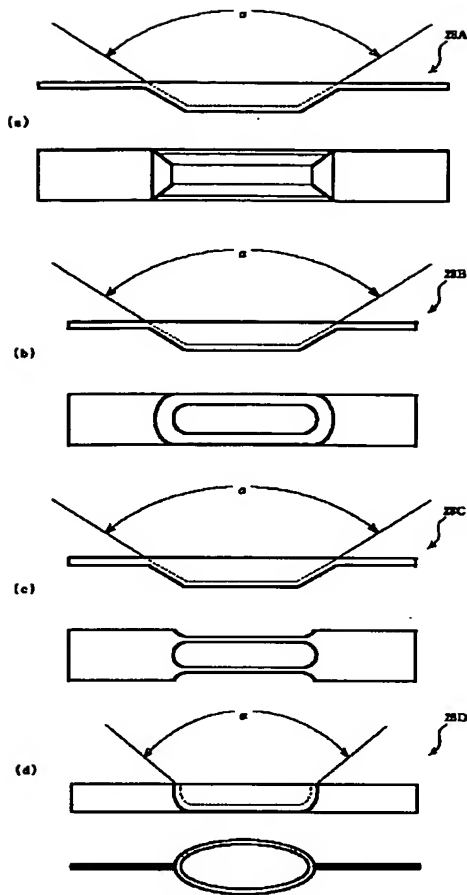
【図16】



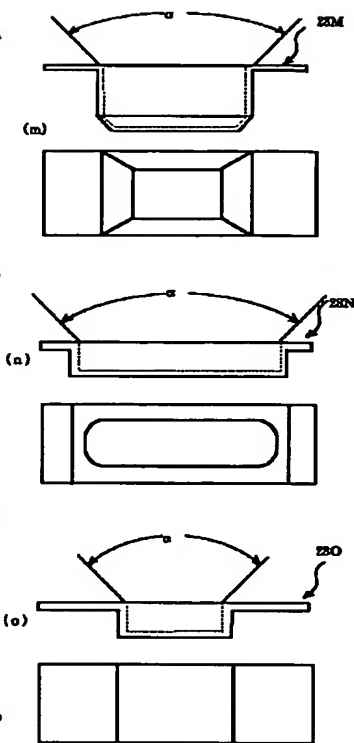
【図17】



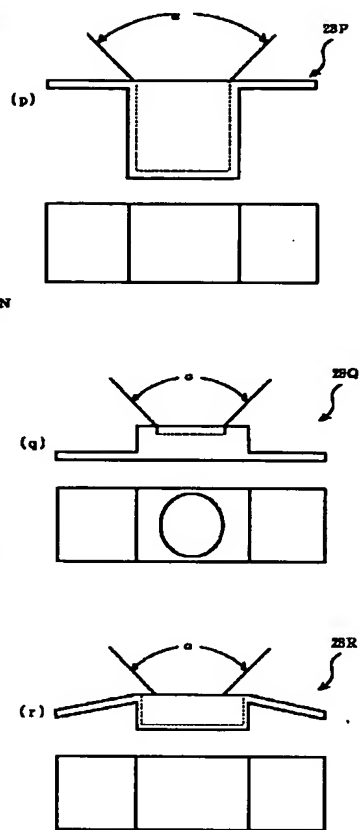
【図5】



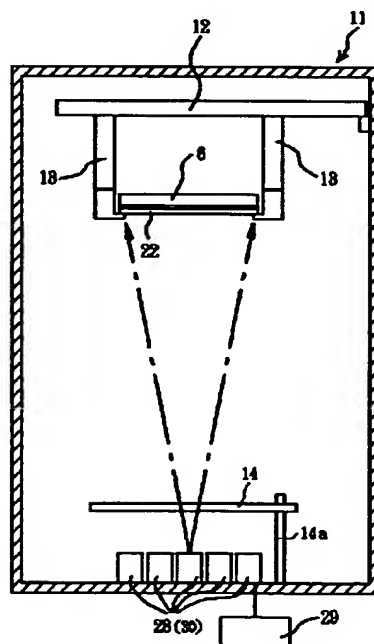
【図8】



【図9】

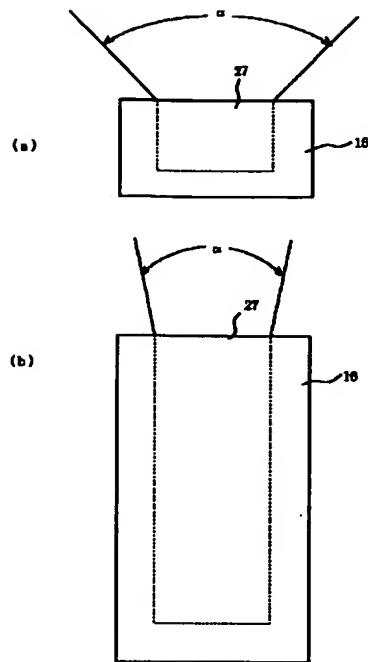


【図11】





【図10】




---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

H05B 33/22

識別記号

FI

H05B 33/22

テーマコード(参考)

B

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB04 AB18 CA01 CB01

DA01 DB03 EB00 FA01

4K029 BA62 BC07 BD00 CA01 DB06

DB12 DB13 DB14 DB17 DB18

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the manufacture approach of organic electroluminescence devices at the formation approach of the suitable organic material thin film for production of the flat-surface mold display of for example, spontaneous light and its equipment, and a list.

[0002]

[Description of the Prior Art] although brightness of the Braun tube (CRT) is high, and it is used most mostly as a current display since color repeatability is good -- \*\* -- it is high, and heavily, power consumption also has the problem of being large, and the lightweight and efficient flat-panel display is studied and developed briskly.

[0003] Although liquid crystal displays, such as active-matrix actuation, are already commercialized, an angle of visibility is narrow and there are troubles, such as not having sufficient responsibility ability to that a back light is required under an environment dark in a perimeter since it is not spontaneous light, and the power consumption is large, and the high-speed video signal of a high definition with which utilization will be expected from now on.

[0004] Organic electroluminescence devices (an organic EL device may be called hereafter) using an organic luminescent material as a flat-panel display which may solve many of these technical problems attract attention recently. That is, by using an organic layer as a luminescent material, a speed of response is high-speed with spontaneous light, and implementation of a flat-panel display without an angle-of-visibility dependency is expected.

[0005] Drawing 12 shows an example of the conventional organic EL device 10. This organic EL device 10 carries out sequential membrane formation of the ITO (Indium tin oxide) transparent electrode 5, the hole transporting bed 4, a luminous layer 3, an electron transport layer 2, and the cathode (for example, aluminum electrode) 1 with a vacuum deposition method on the transparence substrate (for example, glass substrate) 6.

[0006] And by impressing direct current voltage 7 selectively between the transparent electrodes 5 and cathode 1 which are an anode plate, the electron with which the hole as a carrier poured in from the transparent electrode 5 was poured in from cathode 1 through the hole transporting bed 4 moves through an electron transport layer 2, recombination of an electronic-hole arises, the luminescence 8 of predetermined wavelength arises from here, and it can observe from the transparence substrate 6 side.

[0007] Photogene, such as an anthracene, naphthalene, a phenanthrene, a pyrene, a chrysene, perylene, a butadiene, a coumarin, an acridine, and a stilbene, may be used for a luminous layer 3. An electron transport layer 2 can be made to contain this.

[0008] Drawing 13 shows another conventional example, it omits a luminous layer 3, makes an electron transport layer 2 contain the photogene like the above, and shows the organic EL device 20 constituted so that the luminescence 18 of predetermined wavelength might arise from the interface of an electron transport layer 2 and the hole transporting bed 4.

[0009] Drawing 14 shows the example of the above-mentioned organic EL device. That is, although the layered product of each organic layer (the hole transporting bed 4, a luminous layer 3, or electron transport layer 2) is allotted between cathode 1 and an anode plate 5, these electrodes are made to cross in the shape of a matrix, and it prepares in the shape of a stripe, and a signal level is impressed to time-series by the luminance-signal circuit 34 and the control circuit 35 with a built-in shift register, and it constitutes so that light may be made to emit in much crossover locations (pixel), respectively.

[0010] Therefore, of course, it becomes usable also as picture reproducer as a display by such configuration. In addition, the above-mentioned stripe pattern can be arranged for every color of R, G, and B, and it can constitute as full color or an object for multicolor.

[0011] As described above, the fundamental configuration of organic electroluminescence devices forms the organic thin film containing luminescent material between a positive electrode and metal cathode.

The organic material which forms electroluminescence devices is divided roughly into the polymeric materials which come to carry out the polymerization of the monomer, and a low-molecular ingredient.

[0012] Since vacuum deposition generally cannot do polymeric materials, component production is performed by spreading from a solution, and the ink jet method. As for the case of a low-molecular ingredient, thin film formation of the organic substance is made mainly by the vacuum deposition method.

[0013] The organic EL device which uses a low-molecular ingredient as the component consists of organic thin films more than two-layer at least. A typical configuration is terrorism structure in the double which consists of the hole transporting bed 4, a luminous layer 3, and an electron transport layer 2, as were shown in drawing 13, and shown in terrorism structure and drawing 12 to the single which consists of the hole transporting bed 4 and electronic transport-cum-the luminous layer 2.

[0014] The thin film which consists of the still more suitable organic material for these basic configurations may be inserted and used between an organic layer and cathode between organic layers between a positive electrode and an organic layer for controlling the energy barrier between adjustment and/of the energy level between a positive electrode and/, a negative electrode, or an organic layer, or a layer etc. The thickness of a typical organic thin film is from several nm to dozens of nm.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since an organic EL device is a component of a current actuation mold, fluctuation of thickness has big effect on the luminescence property of a component, and fluctuation of the thickness within the field in a display display affects display grace. Furthermore, the vapor rate of the organic section affects physical properties, such as carrier mobility of the formed thin film. For this reason, precision control of a vapor rate can be performed and development of the vacuum deposition thin film formation approach with dispersion simple few moreover in the thickness in a display display is an important technical problem.

[0016] As the vacuum evaporatio approach of a well-known organic thin film, the crucible made from a quartz is used, for example for an evaporation source until now by approaches, such as the 65th volume of Journal of Applied Physics, and C.W.Tang cited on 3610 pages - 3616 pages (1989).

[0017] Moreover, in the report of Ito of collection 63 pages - 73-page printing of lecture summaries of the 6th time school "from the foundation of an organic EL device up to a utilization technique" (1997) of a Japan Society of Applied Physics organic bioelectronics subcommittee, the source for sublimation ingredients of boat type vacuum evaporatio with a lid and the Knudsen cell type source of vacuum evaporatio are used. Moreover, in the report of Kikuchi given in 133 pages - collection 137 page of the said summaries etc., drawing of the source of vacuum evaporatio of the shape of a crucible which allotted heater wires to the perimeter is shown.

[0018] In the report of Kikuchi cited on [ of an EIAJ/SEMI-sponsored electronic display forum 2000 (2000) lecture collection ] 5 - 62 pages - 5 - 68 pages etc., the crucible-like source of vacuum evaporatio (refer to Japanese-Patent-Application-No. No. 120842 [ 11 to ] official report) is used.

[0019] Drawing 15, drawing 16, and drawing 17 show the typical configuration of the source of vacuum evaporatio reported conventionally, and drawing 15 is the source 21 for sublimability ingredients of boat type vacuum evaporatio shown in the pages 69 of the collection of lecture

summaries of the 6th time school "from the foundation of an organic EL device up to a utilization technique" (1997) of a Japan Society of Applied Physics organic bioelectronics subcommittee.

[0020] drawing 16 -- the collection of lecture summaries of the 6th time school "from the foundation of an organic EL device up to a utilization technique" (1997) of a Japan Society of Applied Physics organic bioelectronics subcommittee -- it is drawing of the crucible shown in the physical relationship of the source 25 of vacuum evaporations of the crucible or KUNUSEN mold shown in 136 pages, and a thickness sensor.

[0021] Drawing 17 is the conceptual diagram of the source 36 (refer to Japanese-Patent-Application-No. No. 120842 [ 11 to ] official report) of vacuum evaporations of the shape of a crucible shown in 5 - 68 pages of an EIAJ/SEMI-sponsored electronic display forum 2000 (2000) lecture collection.

[0022] Although the source 21 for sublimability ingredients of drawing 15 of boat type vacuum evaporations is a source of vacuum evaporations effective in the ingredient sublimated without dissolving, if it heats in the vacuum of the chemical structure-type (1) aluminum TORIKINORI Norian complex (Alq3) mentioned later, for example, to the ingredient which evaporates after fusion, control of a vapor rate is difficult for it.

[0023] And in the case of the source 21 of vacuum evaporations of the type of this configuration, in order to use lid 21b which formed the free passage hole 22 in dashboard 21c, and formed the stoma 23 further and to obtain a predetermined vapor rate so that the organic material with which hold section 21a was filled up may not sublimate at a time, it has the fault that an organic material must be heated superfluously conversely. There is possibility of enough that the pyrolysis of an organic material will break out with superfluous heating. Therefore, even if this source 21 of vacuum evaporations is suitable for a sublimability ingredient, it is unsuitable for the ingredient of other classes, and it is necessary to also control conditions, such as heating at the time of sublimation, moreover. This is the same in other illustrated sources of vacuum evaporations.

[0024] The source of vacuum evaporations shown in drawing 16 will need to arrange many sources of vacuum evaporations, when the breadth include angle alpha of evaporation becomes [ the area of an organic EL device ] large, since it is small. Moreover, in the case of the cel of a KUNUSEN mold, it is the configuration where the open beam lid was attached, about the stoma at opening of tubed or a cylinder. Similarly in this case the breadth include angle of evaporation is not large.

[0025] moreover, when the measure be cool as the gas of the organic material which evaporated at the pars basilaris ossis occipitalis of a cel come out of a cel, and it be make not to return to a solid-state be needed and an open beam lid be further use for a stoma, the danger of superfluous heating of the organic material for obtain a predetermined vapor rate and the pyrolysis of the organic material accompanying it be a problem like the boat type source for sublimability ingredients of vacuum evaporations.

[0026] Drawing 17 is carrying out the configuration of one apparatus which has arranged two or more sources of vacuum evaporations of a crucible form (the host ingredient hold section 37 and dopant hold section 38), (a) is a perspective view and (b) is image drawing at the time of gas evaporation. This source of vacuum evaporations of the breadth include angle of evaporative gas 39 is not easy for processing of an ingredient because of a narrow and complicated configuration, either.

[0027] This invention is made in view of the above-mentioned situation. this invention person etc. The result of wholeheartedly examination, An organic material with the property which evaporates after dissolving with heating in a vacuum especially, And the vapor rate at the time of the thin film formation by the organic material of the property promptly sublimated with heating is controlled to a precision, and a header and this invention are reached in the effective operation of the source of these well-known vacuum evaporations so that it may moreover be suitable for formation of a thin film with little dispersion in the thickness in the field in a display display.

[0028] Then, the object of this invention is using two or more ingredients with which the phenomena produced with heating differ to provide with the manufacture approach of organic electroluminescence devices the formation approach of an organic material thin film which can form a good thin film and its equipment, and a list for every ingredient.

[0029]

[Means for Solving the Problem] This invention namely, by vapor-depositing at least one side of the 1st organic material which evaporates after fusion by heating, and the 2nd organic material sublimated with heating The 1st container with which it is the approach of forming an organic material thin film, and it is the same as the hold area of said organic material, or has the 1st opening of the magnitude beyond it, and the flight include angle of the steam of said organic material from opening of a parenthesis makes 90 degrees or more, The formation approach of the organic material thin film which chooses from the hold area of said organic material the 2nd container which has the 2nd small opening according to said 1st and 2nd organic materials (the formation approach of the organic material thin film of this invention is called hereafter.) It starts.

[0030] Since the 1st container which has the 1st opening, and the 2nd container which has the 2nd opening are chosen according to the 1st and 2nd organic materials according to the formation approach of the organic material thin film of this invention, the 1st container can be used for the 1st organic material which evaporates after fusion by heating, and the 2nd container can be used for the 2nd organic material sublimated with heating. Therefore, the 1st organic material is efficient, after fusion, it can evaporate in whenever [ wide angle / of 90 degrees or more ] from big opening, moreover, it can control an evaporation rate by the 1st container, and can be formed with it, and with the 2nd container, the 2nd organic material by heating can make the amount of sublimation, and its rate able to control and sublimate, and can form a request.

[0031] This invention moreover, by vapor-depositing at least one side of the 1st organic material which evaporates after fusion by heating, and the 2nd organic material sublimated with heating The 1st container with which it is equipment which forms an organic material thin film, and it is the same as the hold area of said organic material, or has the 1st opening of the magnitude beyond it, and the flight include angle of the steam of said organic material from opening of a parenthesis makes 90 degrees or more, Formation equipment of the organic material thin film with which the 2nd container which has the 2nd opening smaller than the hold area of said organic material is chosen (the formation equipment of the organic material thin film of this invention is called hereafter.) It starts.

[0032] Since it is equipment based on the formation approach of the organic material thin film of above-mentioned this invention according to the formation equipment of the organic material thin film of this invention, the formation equipment of the organic material thin film with which the same effectiveness as the formation approach of the organic material thin film of this invention is done so can be offered.

[0033] This invention moreover, by vapor-depositing at least one side of the 1st organic material which evaporates after fusion by heating, and the 2nd organic material sublimated with heating Are the manufacture approach of the organic electroluminescence devices which form an organic material thin film, and it is the same as the hold area of said organic material, or has the 1st opening of the magnitude beyond it. And the 1st container with which the flight include angle of the steam of said organic material from this opening makes 90 degrees or more, The manufacture approach of the organic electroluminescence devices which choose from the hold area of said organic material the 2nd container which has the 2nd small opening according to said 1st and 2nd organic materials (the manufacture approach of the organic electroluminescence devices of this invention is called hereafter.) It starts.

[0034] Since it is the manufacture approach based on the formation approach of the above-mentioned organic material thin film according to the manufacture approach of the organic electroluminescence devices of this invention, the same effectiveness as the formation approach of the above-mentioned organic material thin film is done so, and the manufacture approach of the organic electroluminescence devices which have a good organic layer can be offered.

[0035]

[Embodiment of the Invention] In the formation approach of the organic material thin film of above-mentioned this invention, the formation equipment of an organic material thin film, and the manufacture approach of organic electroluminescence devices, it is desirable to heat at least one side of said 1st and 2nd containers by resistance heating.

[0036] In this case, it is desirable to form said 1st and 2nd containers by kind chosen from a tantalum,

molybdenum, a tungsten, or boron nitride.

[0037] Moreover, you may make it heat at least one side of said 1st and 2nd containers by the heat source or the heating beam.

[0038] At least one of an organic hole transporting bed, an organic luminous layer, and the organic electron transport layers is formed as said organic material thin film by this, and further, an anode plate and/or cathode can also be formed by vacuum evaporation using said 1st container or the same electrode material hold container as this, and can manufacture organic electroluminescence devices.

[0039] In this invention, "opening" means the field where an organic material is emitted by evaporating and which was opened spatially.

[0040] Moreover, in this invention, a "flight include angle" points out the breadth include angle at which an organic material flies at the time of evaporation.

[0041] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained concretely.

[0042] The fusion mold which gasifies and evaporates after a solid-state dissolves and liquefies by heating, as shown in an organic material at drawing 2, and the sublimation mold which a solid-state \*\*\*\*\* by heating as shown in drawing 3 exist. In addition, in drawing 2 and drawing 3, the display of (A), (B), (B'), and (C) shows a classification of the organic material mentioned later.

[0043] The main ingredients of the fusion mold which drawing 2 described above, m-MTDATA:4, 4'-tris(3-methylphenylphenylamino) triphenylamine, TNATA: 4, 4', 4''-tris(2-naphthylphenylamino) triphenylamine, TCATA: 4, 4', 4''-tris(carbazol-9-yl) triphenylamine, TPTE:N and N'-Diphenyl-N, N''-bis(4'-(N, N-bis(naphth-1-yl)-amino)-biphenyl-4-yl)-benzidine, It triphenylamine(s). EL-030:4 and 4'4''-tris [4-(N and N'-diphenylamino) phenyl] -- BSB-BCN: 2, 6-Bis(4'-methoxy-diphenylamino-styryl)-1, 5-dicyanonaphthalene, SA-BCN-A: They are 3-(diphenylamino-styryl)-1 and 10-anthracenedicarbonitrile.

[0044] Moreover, the sublimation mold, Alq3:tris(8-hydroxy-quinolinato) aluminum (III) which drawing 3 described above, BA1q:bis(2-methyl-8-hydroxy-quinolinato) (4-phenyl-phennolato) aluminum (III), BeBq2: bis(10-hydroxybenzo[h] quinolinato) beryllium, Zn(BTZ)2: bis[2-(2-hydroxyphenyl)-benzothiazolinato] zinc (II), DCJTB: 4-(dicyanomethylene)-2-t-butyl-6-(1, 1, 7, and 7-tetramethyljulolidyl-9-enyl)-4 H-pyran, Alpha-NPD:N, N'-di-alpha-naphthyl-N, N'-diphenyl-[1, 1'-biphenyl]-4, 4'-diamine, DCM: 4-dicyanomethylene-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4 H-pyran, They are TPD:N, N'-diphenyl-N, N'-bis(3-methylphenyl)-[1, 1'-biphenyl]-4, and 4'-diamine.

[0045] Therefore, in order to form membranes with a vacuum deposition method using the organic material of a fusion mold or a sublimation mold, the suitable container which holds suitable temperature conditions and a vacuum evaporation ingredient is chosen, and it becomes important requirements to control an evaporation rate. In this invention, as shown in drawing 1, the opening opening type source 28 of vacuum evaporation with a steamy large exhaust nozzle is used for fusion die materials, these can be chosen as sublimation die materials using the opening limit type source 30 of vacuum evaporation with a steamy small exhaust nozzle, and all can be used for the vacuum evaporation by the resistance heating method. However, the organic material of a fusion mold also has a difference also in thermal resistance, while each melting out temperatures differ, and the class of source of vacuum evaporation usable to vacuum deposition (a vacuum evaporation boat may be called hereafter) has constraint from a heat-resistant field especially.

[0046] That is, although each organic material (hereafter referred to as (A).) of a fusion mold can use the opening opening type source of vacuum evaporation, it can be classified as follows from a heat-resistant field. What uses the opening opening type source 28 of vacuum evaporation by the 1st having thermal resistance and preparing temperature conditions, and the 2nd What there is thermal resistance, and can also use the opening limit type source 30 of vacuum evaporation since heating at high temperature is possible (it is hereafter referred to as (B).) Since the 3rd has still weaker thermal resistance and it pyrolyzes with superfluous heating, the opening limit type 30 cannot be used (it considers as (B') hereafter.). It is. Moreover, only the opening limit type source 30 of vacuum evaporation of the organic material (referred to as (C).) of a sublimation mold is usable.

[0047] That is, although what is evaporated in a certain temperature requirement using the opening

opening type source 28 of vacuum evaporation, and can be vapor-deposited efficiently is main as for the organic material of a fusion mold, as shown in (B), the opening limit type source 30 of vacuum evaporation can also be used, and there are some which can control and vapor-deposit the steamy amount of blowouts, heating at an elevated temperature. Moreover, in (B'), if the opening limit type source 30 of vacuum evaporation is used, a steam adheres to opening, and since opening area is narrowed, or it pyrolyzes with superfluous heating, the dissolved ingredient cools and it changes to a solid-state again, only the opening opening type source 28 of vacuum evaporation can be used.

[0048] Therefore, according to this invention, it responds to each property of the organic material like the above. It is used conventionally, choosing as formation of the organic thin film in an organic EL device the opening opening type source 28 (a steamy flight include angle is 90 degrees or more) of vacuum evaporation and the opening limit type source 30 of vacuum evaporation which were not used. The opening opening type source 28 of vacuum evaporation and the opening limit type source 30 of vacuum evaporation can be put side by side in the same vacuum evaporator, and, specifically, an organic EL device can be produced.

[0049] The opening opening type 28 and drawing 4 (b) which drawing 4 showed the detail of the container used as the typical source of vacuum evaporation used in the gestalt of this operation, and drawing 4 (a) mentioned already are the opening limit type 30, a top is a front view and the bottom of all is a top view.

[0050] As shown in drawing 4 (a), the flight include angle alpha of the steam from opening 27 has [ the organic material which the opening opening type 28 is formed in a crucible with a shallow center section, has an electrode for energization in both-ends 28a of the die-length direction, and was heated by resistance heating ] 90 possible degrees or more (an upper limit is 120 degrees preferably 180 degrees). Futility of the ingredient which flies can be lessened by this and uniform membrane formation can be presented.

[0051] Moreover, as shown in drawing 4 (b), the opening limit type 30 prepares lid 30b of a symmetrical form in the upper part of crucible 30a with a shallow center section, two or more free passage holes 31 are formed in middle diaphragm 30c, and opening 32 is formed in lid 30b. Therefore, the amount of sublimation is controlled and the steam of the organic material heated within crucible 30a is sublimated at the narrow include angle alpha, while sublimating from opening 32 through the free passage hole 31. And also in this case, the electrode for energization is prepared in both ends 30d and 30e, and it is heated by resistance heating.

[0052] Thus, the source of vacuum evaporation used for the gestalt of this operation consists of an ingredient which generates heat by energization. Moreover, what is shown in drawing 5 - drawing 9 in addition to drawing 1 may be used for the opening opening type 28 source of vacuum evaporation. And it has the connection with an electrode on both sides of the boat by which all are filled up with an organic material. Moreover, if the same requirements as these are satisfied, using sources of vacuum evaporation other than the above will not interfere at all.

[0053] The ingredient of the source of vacuum evaporation may use what was chosen from raw materials, such as a tantalum, molybdenum, a tungsten, and boron nitride. The thickness of the ingredient which constitutes the source of vacuum evaporation can be suitably decided in consideration of the resistance of the ingredient itself, the configuration of the source of vacuum evaporation and the capacity of the power source used further, temperature required for evaporation, etc.

[0054] Although the typical thickness in the case of a metallic material is 0.1-0.5mm, if evaporation conditions can be satisfied, of course, may be [ this ] out of range. Moreover, an organic material can also be evaporated by using the source of vacuum evaporation of the configuration where a part for the restoration part of an organic material and an electrode connection was separated (for example, it heating through other heating means, such as a heater block and an infrared lamp), and touching a heat source in it.

[0055] The organic EL device of the gestalt of this operation is produced using a vacuum evaporator 11 like drawing 11. The support means 13 of the couple fixed under the arm 12 is formed in the interior of this equipment, among the support means 13 and 13 of these both sides, the transparence glass substrate



6 is placed upside down, and the stage device (graphic display abbreviation) which can set a mask 22 is established. And under a glass substrate 6 and the mask 22, the shutter 14 supported by pivot 14a is arranged, and the various sources 28 of vacuum evaporation of the number of appointed numbers (30) are arranged in the lower part. Each source of vacuum evaporation is heated by the resistance heating method by the power source 29. EB (electron ray) heating method etc. is used for this heating if needed. [0056] In above equipment, a mask 22 is an object for pixels and a shutter 14 is an object for vacuum evaporation ingredients. And a shutter 14 is for rotating focusing on pivot 14a and intercepting the steamy style of an ingredient according to the sublimation temperature of a vacuum evaporation ingredient.

[0057] However, there is especially no limit in the vacuum evaporator which can use the source of vacuum evaporation of the gestalt of this operation. As a degree of vacuum in the case of producing an organic EL device, a or more 10-3Ps are usually used. The source of vacuum evaporation is made to generate heat by direct energization, and when heating and vapor-depositing an organic material, after usually filling up the important part of an organic material with a solid organic material, a part for an electrode connection is connected to a terminal from a power source.

[0058] A power source uses what has an about [ 100A ] low capacity by 2.5-10V [ vapor-depositing a metal and an inorganic substance ]. What is necessary is just to decide suitably the distance of the source of vacuum evaporation, and a vapor-deposited substrate with the area of a vapor-deposited substrate.

[0059] Between the source of vacuum evaporation, and a vapor-deposited substrate, thickness monitors, such as a quartz-resonator type for preparing a vacuum evaporation shutter style and supervising a vapor rate so that the impurity which evaporates before reaching temperature required to obtain a predetermined vapor rate may not adhere to a vapor-deposited substrate, may be arranged.

[0060] When the breadth include angle of the evaporated emission is too large, of course, measures, such as an adhesive protection shield for an emission unnecessary around the source of vacuum evaporation not to adhere in a vacuum evaporation container, may be performed.

[0061] The area of a vapor-deposited substrate is large, and in the single source of vacuum evaporation, when it is difficult to obtain uniform thickness in a field, two or more sources of vacuum evaporation may be used. Moreover, in order to mitigate dispersion in the thickness within a vapor-deposited substrate side, the device in which a vapor-deposited substrate is rotated may be introduced. The revolution device in which the location of a substrate carries out periphery motion, or rotation both or either which the substrate itself rotates can be used for a rotational method.

[0062] After starting deaeration, supervising the degree of vacuum in the vacuum tub of a vacuum evaporator by an ionization vacuum gage etc., after filling up the source of vacuum evaporation with the organic material evaporated first on the occasion of vacuum evaporation and equipping a position with a vapor-deposited substrate, and going into a 10-3Ps, the heating power source of the source of vacuum evaporation is operated.

[0063] When the aperture for a monitor is in vacuum evaporation equipment, it can obtain that the organic material with which the source of vacuum evaporation was loaded dissolves with heating. Then, a vacuum evaporation shutter is opened and it usually vapor-deposits with the vapor rate of 0.5nm/second from 0.05.

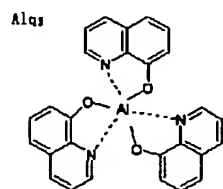
[0064] It is possible to vapor-deposit by the vapor rate in a thickness monitor being fixed in the case of the gestalt of this operation. When predetermined thickness is reached, closing and a heating power source are shut off for a vacuum evaporation shutter, and vacuum evaporation is ended.

[0065] As a typical example of the ingredient in which the thin film formation by vacuum deposition is possible, with the gestalt of this operation An organic compound with the molecular structure of starburst molds, such as m-MTDATA shown in a chemical structure type (2), and TNATA shown in a chemical structure type (3), mentioned later, The polymer of diamines, such as TPTE shown in a chemical structure type (4), the aluminum quinolinol complex shown in a chemical structure type (1) (Alq3), There is an organic compound with the molecular structure of JISUCHIRIRU systems, such as BSB-BCN shown in a chemical structure type (5) and BSN-BCN shown in a chemical structure type (6), etc.

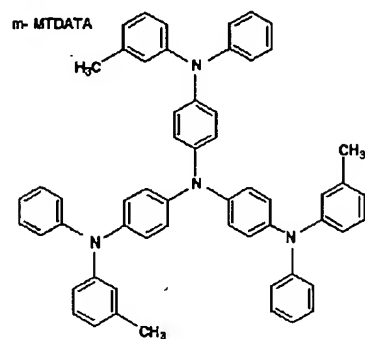
[0066]

[Formula 1]

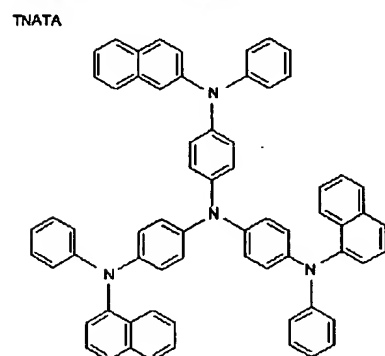
化学構造式 (1) 電子輸送層



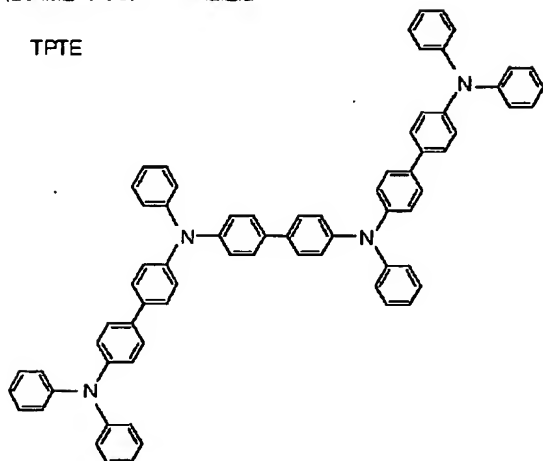
化学構造式 (2) ホール輸送層



化学構造式 (3) ホール輸送層

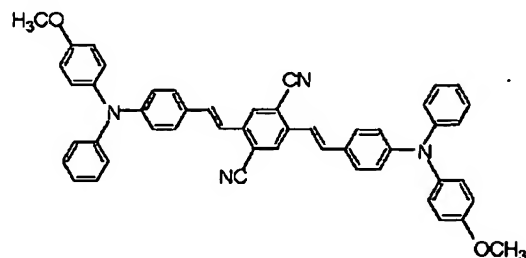


化学構造式 (4) ホール輸送層



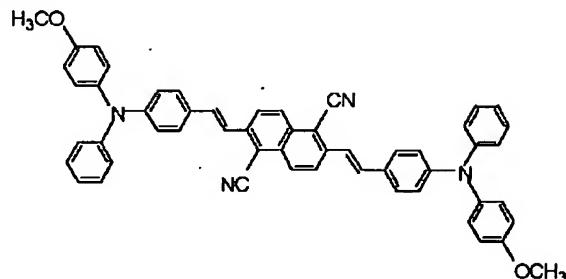
## 化学構造式 (5) 発光層 (電子+ホール輸送性)

BSB-BCN



## 化学構造式 (6) ホール輸送層

BSB-BCN



[0067] To the organic compound dissolved with heating, since the opening opening type source of vacuum evaporations of the gestalt of operation is effective, applicability is not limited to these examples. Furthermore, exceptionally, although the organic compound of a phthalocyanine system will be sublimated if it is heated in a vacuum, similarly, by the opening opening type source of vacuum evaporations, thin film formation is possible for it, and it can be applied to formation of the metal electrode which is an inorganic substance.

[0068] As described above, in order for the steamy flight include angle alpha to obtain whenever [ wide angle / of 90 degrees or more ] in the opening open type 28 used for the gestalt of this operation, as shown in drawing 10 (a), it is required for the depth of the hold crucible 15 of a vacuum evaporations ingredient to be shallow, and the flight include angle alpha of a steam [ \*\*\*\* / by this / from opening 27 ] can be obtained. However, if a crucible 16 is deep as shown in drawing 10 (b), the flight include angle alpha of the steam from opening 27 will become narrow, and will become unsuitable at an activity.

[0069] As described above, according to the gestalt of this operation, it is the same as the organic material hold area of the source of vacuum evaporations, or has opening beyond it. The breadth include angle of the gas after evaporation The source of vacuum evaporations of 90 degrees or more, It is what possesses the source of vacuum evaporations which has opening smaller than ingredient hold area, and chooses and uses this either. It differs from the conventional source of vacuum evaporations used for organic thin film formation of an organic EL device. The opening opening type source of vacuum evaporations is used for the organic material which evaporates after dissolving with heating in a vacuum. Can use the opening limit type source of vacuum evaporations for the organic material which \*\*\*\*\* with heating in a vacuum, and since the breadth include angle of evaporative gas is larger than the well-known source of vacuum evaporations Even when the area of an organic EL device increases, by arrangement of sources of vacuum evaporations of a number fewer than the conventional approach, membranes can be formed efficiently.

[0070]

[Example] Hereafter, although the example of this invention is explained, this invention is not limited to the following examples.

[0071] Example 1 this example is an example which produced the organic electroluminescence devices of terrorism structure to the same single as drawing 13 using the vacuum evaporator 11 which uses as

electron hole transportability luminescent material the JISUCHIRIRU compound which has the above-mentioned chemical structure type (6), and is shown in drawing 11.

[0072] The 30mmx30mm substrate 6 formed into the vacuum evaporator at the thickness whose anode plate 5 which becomes a glass front face from ITO is 100nm was set. The substrate was approached, the metal mask which has two or more 2.0mmx2.0mm unit openings as a vacuum evaporatio mask has been arranged, and membranes were formed under the vacuum of 10 - 4 or less Pa with the vacuum deposition method.

[0073] As a source of vacuum evaporatio, the vacuum evaporatio boat 28 of the type of drawing 4 (a) was used. Construction material is a tungsten and the dimension of thickness of 0.1mm and the whole is 10cmx1cm. The die length of the part which loads with an emission is 5cm, and the depth is 2mm. The evaporation rate was carried out in 0.1nm/second. The JISUCHIRIRU compound was evaporated after melting on the vacuum evaporatio boat 28. An evaporation rate was hardly changed. Membranes were formed in thickness of 50nm, and it considered as the electron hole transporting bed (\*\*\*\*\*). 4.

[0074] Besides, Alq3 of the above-mentioned chemical structure type (1) was further vapor-deposited in contact with the electron hole transporting bed 4 as an electron transport layer 2. When vapor-depositing Alq3, the vacuum evaporatio boat 30 for sublimation ingredients of drawing 4 (b) was used. The dimension of the whole boat is 10cmx1.6cm. Construction material used the thing made from a tantalum.

[0075] This evaporation boat 30 consists of three parts. Lower 30a is a part loaded with the evaporating organic material, and the crevice for it is formed in the boat center section. The dimension with a longer crevice used the 34mm thing by this example. The depth of a crevice is 3mm. Dashboard 30c of pars intermedia is having tabular structure which two stomata 31 were able to open in the location corresponding to a lower crevice. Up 30b has the part formed in the heights of the dimension corresponding to a lower crevice, and one small opening 32 has opened it in this center. As for 0.1mm and dashboard 30c, in the thickness of a member, up 30b and lower 30a used the 0.05mm thing.

[0076] The evaporation rate was carried out in 0.2nm/second, and with the resistance heating method, the thickness of this electron transport layer 2 also formed membranes to 50nm, and obtained the thin film of good membraneous quality. The cascade screen of Mg and Ag was adopted as an ingredient of cathode 1, and this was also formed in the thickness of 50nm (Mg film) and 150nm (Ag film) as vacuum evaporatio rate 1nm/a second by the vacuum evaporatio by the boat of drawing 4 (a).

[0077] Thus, forward bias direct current voltage was applied to the organic EL device of the produced example 1 under nitrogen-gas-atmosphere mind, and the luminescence property was evaluated. Consequently, red luminescence which has the maximum in 650nm was obtained, and the brightness of 3000 cd/m2 was obtained by 8V.

[0078] Membranes were formed in thickness of 50nm on the substrate 6 with which the ITO electrode 5 was formed using the JISUCHIRIRU compound shown by the chemical structure formula (6) described above like the example 1 for the example of comparison 1 comparison. Subsequently, Alq3 of a chemical structure type (1) was vapor-deposited.

[0079] In this example of a comparison, the same vacuum evaporatio boat 28 as drawing 4 (a) was used, without using the vacuum evaporatio boat 30 for sublimability ingredients shown in drawing 4 (b). However, heating evaporated Alq3, without fusing. Evaporation was not able to begin from the part which touches the vacuum evaporatio boat 28 rapidly, therefore the remaining fine particles of Alq3 were not able to spout from the vacuum evaporatio boat 28, and, as for control of a vapor rate, evaporation was not able to perform homogeneous film formation on the substrate impossible, either.

[0080] Therefore, although the vacuum evaporatio boat 28 of the type of drawing 4 (a) is effective in the vacuum deposition of the ingredient dissolved with heating, in obtaining the thin film of the ingredient of vacuum sublimability with vacuum deposition, it turns out that it is not suitable.

[0081] Example 2 this example is an example which produced the organic electroluminescence devices of a terrorism layer system to the same double as drawing 12 using the vacuum evaporation system 11, which made luminescent material the above-mentioned chemical structure-type (5) JISUCHIRIRU

compound, and was shown in drawing 11.

[0082] First, the 30mmx30mm glass substrate 6 with which the anode plate 5 which consists of ITO with a thickness of 100nm was formed on the surface of one side into the vacuum evaporator 11 was set. The substrate was approached, the metal mask which has two or more 2.0mmx2.0mm unit openings as a vacuum evaporation mask has been arranged, and membranes were formed under the vacuum higher than ten to 4 Pa with the vacuum deposition method.

[0083] TPTE shown by the above-mentioned chemical structure formula (4) was used for vacuum evaporation as an ingredient of the electron hole transporting bed 4. As a source of vacuum evaporation, the vacuum evaporation boat 28 of the configuration of drawing 4 (a) was used. The construction material of a boat is a tungsten and the dimension of thickness of 0.1mm and the whole is 10cmx1cm. The die length of the part which loads with an emission is 5cm, and the depth is 2mm. The evaporation rate formed membranes in thickness of 30nm as 0.2nm/second. Fluctuation of a vapor rate was very small and the homogeneous thin film was obtained.

[0084] Moreover, the compound of the above-mentioned structure expression (5) was vapor-deposited in contact with the electron hole transporting bed 4 as an ingredient of a luminous layer 3. As a source of vacuum evaporation, the vacuum evaporation boat 28 of the same drawing 4 (a) as TPTE was used. The construction material of a boat is a tungsten and the dimension of thickness of 0.1mm and the whole is 10cmx1cm. The die length of the part which loads with an emission is 5cm, and the depth is 2mm. The evaporation rate was carried out in 0.2nm/second, and formed membranes to 30nm thickness. Also in this case, fluctuation of a vapor rate is very slight, and its controllability is good, and it has produced the homogeneous film.

[0085] Furthermore, Alq3 of the above-mentioned structure expression (1) was vapor-deposited in contact with the luminous layer 3 as an ingredient of an electron transport layer 2. Thickness of Alq3 was set to 30nm, and the vacuum evaporation rate was carried out in 0.2nm/second. The same source of vacuum evaporation as an example 1 (drawing 4 (b)) was used for the source of vacuum evaporation.

[0086] The cascade screen of Mg and Ag was adopted as an ingredient of cathode 1, and it formed in the thickness of 50nm (Mg film) and 150nm (Ag film) as vacuum evaporation rate 1nm/a second by the vacuum evaporation this [ whose ] also used the vacuum evaporation boat 28 of drawing 4 (a).

According to these processes, the electron hole transporting bed 4, a luminous layer 3, an electron transport layer 2, and the metal cathode 1 produced the organic EL device of terrorism structure on the transparent anode plate (ITO) 5 to the double by which the laminating was carried out one by one.

[0087] Thus, forward bias direct current voltage was applied to the produced organic EL device under nitrogen-gas-atmosphere mind, and the luminescence property was evaluated. The luminescent color was red, and as a result of performing spectrometry, it obtained the spectrum which has a luminescence peak in 580nm. When the electrical-potential-difference-measurement of luminance was performed, two or more 4000 cd/m brightness was obtained by 8V.

[0088] For the example of comparison 2 comparison, in the example 2, when carrying out vacuum deposition of the compound shown by the above-mentioned chemical structure type (4) and the chemical structure formula (5), it vapor-deposited by using for the source of vacuum evaporation the vacuum evaporation boat for sublimation ingredients shown in drawing 4 (b).

[0089] However, when the interior of a boat after vacuum evaporation was checked, the discolored residue which is considered to be a product by the pyrolysis was discovered in the boat. Such a decomposition product is not found out in the example 2. In order to obtain a predetermined vapor rate by the evaporation from a stoma, it is because the source of vacuum evaporation needed to be heated superfluously and the ingredient caused the pyrolysis with this superfluous heating. Therefore, in addition to the high matter of especially sublimability, the activity of the vacuum evaporation boat 28 of drawing 4 (a) is effective.

[0090] According to each above-mentioned example, to the organic material which evaporates after fusion by heating The vacuum evaporation boat 28 of the type with which the flight include angle of the steam from opening 27 turns into 90 degrees or more as shown in drawing 4 (a) to the organic

material of the sublimation mold which is good and \*\*\*\*\* with heating The opening 32 as shown in drawing 4 (b) is small, and are good to use the vacuum evaporationo boat 30 which can control evaporation. By this The vapor rate at the time of thin film formation of an organic material with the property which evaporates after dissolving especially in a vacuum is controllable to a precision. And the organic EL device which was excellent in the display grace which has a thin film with little dispersion in the thickness in the field in a display display can be produced, and many problems in the conventional approach can be solved.

[0091] The above-mentioned gestalt and above-mentioned example of operation can be deformed based on the technical thought of this invention.

[0092] For example, the vacuum evaporationo boats 28 and 30 used for the example may be the configurations, structures, and construction material other than this, and may be except having been shown in drawing 5 - drawing 9 .

[0093] Moreover, although things other than drawing 11 are sufficient as vacuum evaporationo equipment and the organic layer showed the example with the organic EL device of two or more layers, it is applicable also to the laminated structure which consists of the organic layer and metal electrode of a monolayer. In this case, it is good for each to use the opening opening type source of vacuum evaporationo.

[0094] Moreover, also besides putting side by side the source of vacuum evaporationo of both the types mentioned above depending on the vacuum evaporationo ingredient, and choosing this, the source of vacuum evaporationo of one type may be used, and each ingredient can be vapor-deposited, or the source of vacuum evaporationo of the type of another side may be inserted in after the activity of the source of vacuum evaporationo of one type, and you may use for vacuum evaporationo.

[0095]

[Function and Effect of the Invention] As mentioned above, formation of the organic material thin film of this invention, and its equipment By vapor-depositing at least one side of the 1st organic material which evaporates after fusion by heating, and the 2nd organic material sublimated with heating The 1st container with which it is the approach of forming an organic material thin film, and its equipment, and it is the same as the hold area of said organic material, or has the 1st opening of the magnitude beyond it, and the flight include angle of the steam of said organic material from opening of a parenthesis makes 90 degrees or more, Since the 2nd container which has the 2nd small opening is chosen from the hold area of said organic material according to said 1st and 2nd organic materials The 1st container can be used for the 1st organic material which evaporates after fusion by heating, and the 2nd container can be used for the 2nd organic material sublimated with heating. Therefore, the 1st organic material evaporates in whenever [ wide angle / of 90 degrees or more ] from big opening after fusion with the 1st container. It is efficient, and moreover can control an evaporation rate, and can form membranes, and the 2nd organic material by heating makes the 2nd container control and sublimate the amount of sublimation, and its rate. A request can be formed and the organic electroluminescence devices which were excellent in display grace with little dispersion in thickness with the application of this can be manufactured.

---

[Translation done.]